# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

## DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

*Seduta dell' 8 novembre 1908.*

P. Blaserna, Presidente.


## MEMORIE E NOTE
## DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie.* Nota del Socio C. Segre.

1. Sia O un punto ordinario di una superficie S; $\omega$ il piano tangente in esso. La considerazione dei punti della superficie infinitamente vicini *di 1° ordine* ad O, e dei loro piani tangenti, conduce al concetto di *tangenti coniugate*. Sono cioè coniugate due tangenti $t\,t_1$, quando il punto di S, che è infinitamente vicino ad O su $t_1$, ha un piano tangente che taglia $\omega$ secondo $t$.

Ora, se consideriamo anche i punti di S infinitamente vicini *di 2° ordine*, e poi quelli *di 3° ordine*, ecc., saremo condotti a nuove corrispondenze geometriche.

In fatti prendansi da prima, con $\omega$, i due piani tangenti ad S nei due punti che son successivi di O su una data curva passante regolarmente per O. Il punto P d'intersezione di questi tre piani sarà ben determinato quando si conosca il piano $\pi$ di quei tre punti, cioè il piano osculatore in O alla detta curva. Nasce dunque in tal modo una corrispondenza tra i piani $\pi$ della stella O ed i punti P del piano $\omega$.

Essa si può definire, come quella delle tangenti coniugate, introducendo, accanto alle linee di S passanti per O, le sviluppabili circoscritte ad S lungo esse. Come $\pi$ indica il piano osculatore in O ad una tal linea, così P è il punto singolare (punto dello spigolo di regresso) del piano $\omega$ nella sviluppabile circoscritta lungo quella linea. In particolare si può ricorrere alla linea

sezione di S col piano $\pi$; oppure, come sviluppabile, al cono circoscritto ad S dal punto P.

Alcuni caratteri della corrispondenza appaiono subito, senza calcoli. Si vede cioè che essa sarà algebrica, e generalmente biunivoca: dunque Cremoniana. Inoltre è chiaro che essa fa corrispondere ai piani $\pi$ della stella O passanti per una retta $t_1$ del fascio $O\omega$ i punti P della retta $t$ del fascio stesso, corrispondente a $t_1$ nell'involuzione delle tangenti coniugate. Se quindi sostituiamo alla stella O di piani un piano punteggiato $\omega'$ ad essa reciproco, avremo fra questo ed il piano $\omega$ una trasformazione di De Jonquières.

Se il punto O è parabolico per S, la corrispondenza fra le tangenti coniugate degenera; e però sarà pur degenere la nostra corrispondenza fra la stella O ed il piano $\omega$.

2. Assumiamo O come origine di coordinate non omogenee, che chiameremo $x_1\, x_2\, z$; $\omega$ come piano $z = 0$. La superficie S sia rappresentata dall'equazione

$$z = f(x_1\, x_2), \tag{1}$$

il cui 2° membro s'indicherà anche con $fx$. Siano $(y_1\, y_2\, 0)$ le tre coordinate di un punto P di $\omega$; e $z = (xu)\ [\equiv x_1 u_2 - x_2 u_1]$ l'equazione di un piano $\pi$ passante per O, sicchè $u_1\, u_2$ si potranno riguardare come coordinate non omogenee di $\pi$ entro la stella O.

La linea di contatto di S col cono circoscritto da P sarà l'intersezione di S colla superficie

$$z + \sum (y_i - x_i) f_i x = 0$$

$\left(\text{ove } f_i x \text{ indica la derivata } \frac{\partial fx}{\partial x_i}\right)$, ossia, per la (1), colla superficie

$$fx + \sum (y_i - x_i) f_i x = 0\,. \tag{2}$$

Il dire che P e $\pi$ sono omologhi nella corrispondenza definita al n. 1, equivale a dire che $\pi$ è il piano osculatore in O alla linea (1) (2).

Ora, per esprimere che $\pi$, cioè il piano $z = (xu)$, ha contatto tripunto (o quadripunto, ecc.) in O con questa linea, basta scrivere che un tale contatto hanno in O le linee sezioni delle superficie (1) e (2) con quel piano: ossia le due linee piane (colle coordinate variabili $x_1\, x_2$)

$$-(xu) + fx = 0 \tag{3}$$

$$\sum y_i f_i x - \sum x_i f_i x + fx = 0\,. \tag{4}$$

Supponiamo $fx$ sviluppabile in serie di potenze di $x_1\, x_2$, sicchè

$$fx \equiv \alpha x + \beta x + \gamma x + \ldots,$$

ove $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ sono forme risp. di 2°, 3°, 4°... ordine. (La $\alpha x = 0$ rappresenterà la coppia delle tangenti principali di S relative al punto O). Le equazioni (3), (4), ordinate secondo i gradi crescenti nelle $x$, diverranno:

$$(3') \qquad -(xu) + \alpha x + \beta x + \cdots = 0$$

$$(4') \qquad \sum y_i \alpha_i x + (\sum y_i \beta_i x - \alpha x) + (\sum y_i \gamma_i x - 2\beta x) + \cdots = 0.$$

3. Per avere il contatto tripunto di queste due curve nell'origine, scriviamo anzi tutto che coincidono le loro tangenti, ossia:

$$(5) \qquad \sum y_i \alpha_i x \equiv \varrho \,.\, (xu).$$

Dopo ciò, per avere l'incontro tripunto in O di (3') con (4'), potremo sostituire ad esempio a quest'ultima l'equazione che si ottiene aggiungendole l'altra moltiplicata per $\varrho$ [1]. Così, al posto di (4'), avremo:

$$(4'') \quad [(\varrho - 1)\alpha x + \sum y_i \beta_i x] + [(\varrho - 2)\beta x + \sum y_i \gamma_i x] + \cdots = 0.$$

Questa curva ha O doppio, colle tangenti rappresentate dal primo gruppo di termini. Perchè essa abbia incontro tripunto colla (3'), dovrà la tangente in O a questa, cioè $(xu) = 0$, far parte di quelle, cioè

$$(6) \qquad (\varrho - 1)\alpha u + \sum y_i \beta_i u = 0.$$

Di qui si trae un'espressione di $\varrho$; e sostituendola nella (5), questa identità lineare in $x_1 x_2$ esprimerà il legame analitico fra $y_1 y_2$ e $u_1 u_2$, rappresentante la corrispondenza considerata tra i punti P di $\omega$ e i piani $\pi$ di O. Basterà confrontare nei due membri dell'identità i coefficienti di $x_1$ e di $x_2$, per avere le due equazioni della corrispondenza.

Ma possiamo ottenere facilmente le formole stesse, già risolte rispetto alle $y$, osservando che quell'identità (5) fra le $x$ non può differire dalla nota identità

$$\alpha_1 x \,.\, \alpha_2 u - \alpha_2 x \,.\, \alpha_1 u \equiv \Delta \,.\, (xu),$$

in cui $\Delta$ è il determinante dei coefficienti delle forme lineari $\alpha_1, \alpha_2$, vale a dire il quadruplo del discriminante della forma quadratica $\alpha$; e si suppone $\Delta \neq 0$ [2]. Confrontando i coefficienti di $\alpha_1 x, \alpha_2 x, (xu)$, si ha:

$$(7) \qquad y_1 = \frac{\varrho}{\Delta}\alpha_2 u \quad , \quad y_2 = -\frac{\varrho}{\Delta}\alpha_1 u;$$

e sostituendo in (6)

$$(\varrho - 1)\Delta \,.\, \alpha u + \varrho(\alpha_2 u \,.\, \beta_1 u - \alpha_1 u \,.\, \beta_2 u) = 0,$$

[1] In generale, dalla definizione analitica (cogli sviluppi in serie) della multiplicità d'intersezione di due curve piane analitiche in un punto semplice per l'una di esse (od anche in un punto qualunque), risulta subito che essa non muta, se all'equazione dell'altra curva si aggiunge quella della prima moltiplicata per una funzione qualunque.

[2] In fatti se le due identità fossero distinte, ne seguirebbe, risolvendole, che $\alpha_1 x$ e $\alpha_2 x$ avrebbero un rapporto costante; e quindi il loro determinante sarebbe nullo.

ossia, rappresentando con $Ju$ il determinante funzionale delle due forme $\alpha u$ e $\beta u$,

$$\varrho = \frac{\Delta \,.\, \alpha u}{\Delta \,.\, \alpha u - Ju} \tag{8}$$

Quindi le (7) diventano:

$$\left\{ \begin{aligned} y_1 &= \frac{\alpha u \,.\, \alpha_2 u}{\Delta \,.\, \alpha u - Ju} \\ y_2 &= -\frac{\alpha u \,.\, \alpha_1 u}{\Delta \,.\, \alpha u - Ju} \end{aligned} \right. \tag{9}$$

4. Queste formole (9) rivelano subito alcuni caratteri della corrispondenza tra i punti P di $\omega$ ed i piani $\pi$ di O. Ed altre proprietà si possono enunciare insieme, applicando a quelle la legge di dualità nello spazio, cioè scambiando O con $\omega$, P con $\pi$, ecc. Se poi al lettore farà comodo, sostituisca, come già si disse, alla stella O un piano reciproco $\omega'$, interpretando $u_1\, u_2$ come coordinate di punto in $\omega'$.

Si vede che la nostra corrispondenza è Cremoniana, e in generale *di 3° grado*. La rete omaloidica in $\omega'$ è determinata dalle tre cubiche

$$\alpha u \,.\, \alpha_1 u \qquad \alpha u \,.\, \alpha_2 u \qquad \Delta \,.\, \alpha u - Ju.$$

Essa si compone dunque di cubiche passanti per O con due rami, tangenti risp. alle due rette fisse $\alpha u = 0$ (tangenti principali di S); per modo che ogni ramo ha incontro quadripunto in O con una cubica qualunque della rete, ossia che i rami aventi in O la stessa retta tangente hanno fra loro incontro tripunto, cioè contatto di 2° ordine. (In O cadono dunque 8 delle 9 intersezioni di due cubiche della rete). Tale sarà anche la rete omaloidica delle cubiche di $\omega$ corrispondenti ai fasci di piani della stella O. D'altra parte, alle rette di $\omega$ corrisponderanno in questa stella, come inviluppi di piani, dei coni di 3ª classe, aventi $\omega$ come piano tangente doppio, tangente cioè lungo le due tangenti principali $\alpha$ di S; e questi coni avranno fra loro, lungo ognuna di queste due generatrici, un contatto di 2° ordine, proveniente cioè dall'esistenza di tre generatrici successive comuni. —

Nel ricavare la formole (9) abbiamo escluso il caso $\Delta = 0$, cioè del punto parabolico. Ma si possono ricavare le stesse formole, anche senza quella eccezione. In quel caso però esse si riducono ad esprimere $y_1$ e $y_2$ in funzione del solo rapporto $u_1 : u_2$; cosicchè a tutti i piani della stella O passanti per una stessa retta del fascio $O\omega$ viene a corrispondere uno stesso punto P. Ritroviamo la degenerazione della corrispondenza, già notata al n. 1. —

Un altro caso degno di rilievo è quello in cui le forme $\alpha$ e $\beta$ abbian comune un fattor lineare: ciò vuol dire che una tangente principale (rappresentata appunto da quel fattore) ha in O con S incontro più che tripunto. Quel fattore lineare dividerà pure il Jacobiano J di $\alpha$ e $\beta$; sicchè le (9) si

semplificheranno colla soppressione di quel fattor comune, e rappresenteranno in questo caso una *trasformazione quadratica*. La rete omaloidica in $\omega$ si comporrà di coniche tangenti in O alla 2ª tangente principale: coniche fra loro osculatrici in O. Questo caso si presenterà, ad esempio, sempre quando S sia una superficie rigata gobba. —

Se poi entrambe le tangenti principali hanno con S incontro più che tripunto, cioè se $\alpha$ divide $\beta$, e quindi anche divide J, le (9) si riducono al 1° grado: la corrispondenza fra il piano $\omega$ e la stella O si riduce ad una *reciprocità*.

5. Procediamo ora ad una ricerca ulteriore. Rifacendoci a quanto accennavamo al n. 1, prendiamo sulla superficie S, col punto O, altri *tre* (anzi che *due*) punti successivi su una curva passante regolarmente per O; ma in modo che quei 4 punti stiano in uno stesso piano $\pi$. Domandiamo che i quattro piani tangenti in essi a S concorrano in un punto P. Otterremo così $\infty^1$ particolari coppie di elementi P e $\pi$ omologhi nella corrispondenza precedentemente studiata. Per ognuna di esse potremo dire che: una linea tracciata su S, passante per O, ed avente $\pi$ per piano *stazionario*, cioè iperosculatore in O, dà una sviluppabile circoscritta lungo essa ad S per la quale il piano $\omega$ ha come punto singolare un punto *stazionario* P (punto di regresso sullo spigolo di regresso). In particolare: la linea di contatto di S col cono circoscritto da P ha in O contatto quadripunto col piano $\pi$.

Quest'ultima proprietà ci permette di proseguire nella via tracciata ai nn. 2 e 3, per ottenere i luoghi delle $\infty^1$ coppie $P\pi$. Basterà che imponiamo alle curve piane (3′), (4′) contatto quadripunto in O, mentre prima ci bastava il contatto tripunto. Già al n. 3 avevamo sostituito alla (4′) la (4″); la quale, mettendovi i valori (8) e (9) di $\varrho$, $y_1$, $y_2$, diventa:

$$(10)\qquad \begin{aligned}&[Ju\,.\,\alpha x + \alpha u(\alpha_2 u\,.\,\beta_1 x - \alpha_1 u\,.\,\beta_2 x)] + \\ &+[(-\Delta\,.\,\alpha u + 2Ju)\,\beta x + \alpha u(\alpha_2 u\,.\,\gamma_1 x - \alpha_1 u\,.\,\gamma_2 x)] + \cdots = 0.\end{aligned}$$

Il 1° gruppo, composto dei termini di 2° grado, si annulla (cfr. n. 3) per $x = u$; sicchè si potrà porre, indicando con $A(x, u)$ una forma, lineare nelle $x$, e quadratica nelle $u$:

$$(11)\qquad (xu)\,.\,A(x, u) \equiv Ju\,.\,\alpha x + \alpha u(\alpha_2 u\,.\,\beta_1 x - \alpha_1 u\,.\,\beta_2 x)$$

Sostituisco ancora alla (10) quella che se ne deduce sommandola colla (3′) moltiplicata per $A(x, u)$, cioè:

$$\begin{aligned}&\alpha x\,.\,A(x, u) + (-\Delta\,.\,\alpha u + 2Ju)\,\beta x + \alpha u(\alpha_2 u\,.\,\gamma_1 x - \alpha_1 u\,.\,\gamma_2 x) \\ &+ \cdots = 0.\end{aligned}$$

Questa nuova curva ha in O un punto triplo, le cui tangenti son rappresentate dai termini scritti, di 3° grado nelle $x$. Perchè abbia in O incontro

quadripunto colla (3'), la cui tangente è $(xu) = 0$, dovrà quel gruppo di termini annullarsi per $x = u$, cioè

$$(12) \qquad \alpha u \,.\, \mathrm{A}(u\,,\,u) - \Delta \,.\, \alpha u \,.\, \beta u + 2\,\mathrm{J}u \,.\, \beta u - \alpha u \,.\, \mathrm{D}(\alpha u\,,\,\gamma u) = 0,$$

ove D indica il determinante funzionale.

Quest'equazione (12) caratterizza le coordinate $u_1\, u_2$ dei piani $\pi$ di cui ora ci occupiamo. Si può determinare la funzione $\mathrm{A}(u\,,\,u)$ che vi compare, eseguendo l'operazione $\nabla = \alpha_2 u \,.\, \frac{\partial}{\partial x_1} - \alpha_1 u \,.\, \frac{\partial}{\partial x_2}$ sui due membri dell'identità (11), il che dà

$$\begin{gathered}(u_1 \,.\, \alpha_1 u + u_2 \,.\, \alpha_2 u)\,\mathrm{A}(x\,,\,u) + (xu) \,.\, \nabla \mathrm{A}(x\,,\,u) \equiv \\ \equiv \mathrm{J}u\,(\alpha_2 u \,.\, \alpha_1 x - \alpha_1 u \,.\, \alpha_2 x) + \\ + \alpha u\,[(\alpha_2 u)^2 \,.\, \beta_{11} x - 2\,\alpha_1 u \,.\, \alpha_2 u \,.\, \beta_{12} x + (\alpha_1 u)^2 \,.\, \beta_{22} x]\,.\end{gathered}$$

Ponendo poi $x = u$, e dividendo per $2\alpha u$, rimane:

$$\mathrm{A}(u\,,\,u) = \tfrac{1}{2}\,[\beta_{11}\, u \,.\, (\alpha_2 u)^2 - 2\,\beta_{12} u \,.\, \alpha_1 u \,.\, \alpha_2 u + \beta_{22} u \,.\, (\alpha_1 u)^2]\,.$$

Con ciò la (12) diventa, sopprimendo l'indicazione delle variabili $u$, che ora possiamo sottintendere:

$$(13) \qquad \begin{gathered}\tfrac{1}{2}\,\alpha\,[\beta_{11}\alpha_2^2 - 2\,\beta_{12}\alpha_1\alpha_2 + \beta_{22}\alpha_1^2 - 2\,\Delta \,.\, \beta] + \\ + 2\,\beta \,.\, \mathrm{D}(\alpha\,,\,\beta) - \alpha \,.\, \mathrm{D}(\alpha\,,\,\gamma) = 0\,.\end{gathered}$$

In quest'equazione i termini della 1ª linea costituiscono una forma di 5° ordine, quelli dell'altra di 6°. Dunque: i piani singolari $\pi$ della stella O inviluppano un certo *cono di 6ª classe avente* $\omega$ *per piano quintuplo*. Dualmente: i punti singolari P, corrispondenti a quei piani, formano nel piano $\omega$ una *curva del 6° ordine avente* O *per punto quintuplo*.

I suddetti termini di 5° ordine della (13) presentano, col fattore quadratico $\alpha$, la forma cubica

$$(14) \qquad \beta_{11}\alpha_2^2 - 2\,\beta_{12}\alpha_1\alpha_2 + \beta_{22}\alpha_1^2 - 2\,\Delta \,.\, \beta\,.$$

Ora si riconosce facilmente che quest'ultima ha appunto per Hessiano $\alpha$ (a meno di un fattor costante): rappresenta cioè un ciclo di una projettività ciclica di 3° ordine, i cui elementi uniti sono gli elementi di $\alpha$. Se in fatti si assume $\alpha u \equiv u_1\, u_2$, $\beta u \equiv b_0 u_1^3 + \cdots + b_3 u_2^3$, la forma (14) diventa

$$(14') \qquad 8\,(b_0 u_1^3 + b_3 u_2^3)\,.$$

Dunque: il cono di 6ª classe tocca il piano $\omega$ lungo le due tangenti principali $\alpha$ di S, e lungo altre tre rette formanti una terna che ha $\alpha$ per Hessiano. La curva del 6° ordine del piano $\omega$ ha in O per tangenti le due tangenti principali $\alpha$, e tre rette formanti una terna di cui $\alpha$ è l'Hessiano. Queste due terne di rette del fascio O$\omega$ sono corrispondenti fra loro nell'involuzione delle

tangenti coniugate, cioè nell'involuzione che ha $\alpha$ per coppia di elementi doppî. Ogni terna è dunque il covariante cubico Q dell'altra.

6. La prima di queste notevoli terne di tangenti fu già incontrata dal sig. Darboux [1]) sotto un altro punto di vista.

Consideriamo le quadriche aventi in O colla nostra superficie S, di equazione

$$z = \alpha x + \beta x + \cdots,$$

un contatto di 2° ordine: vale a dire le quadriche seganti S secondo curve aventi in O un punto triplo. Hanno per equazione

$$z - \alpha x + z(c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 z) = 0.$$

La curva d'intersezione di una di esse con S ha in O per tangenti le rette

$$\beta x + (c_1 x_1 + c_2 x_2)\,\alpha x = 0,$$

le quali costituiscono una terna variabile in un'involuzione $\infty^2$ di 3° grado, entro al fascio $O\omega$. I raggi *tripli* di quest'involuzione son quelli incontrati da Darboux (sotto il nome di *tangentes d'osculation quadrique*). Orbene un breve calcolo prova che essi sono appunto quei tre raggi del detto fascio (costituenti necessariamente una terna di quella medesima involuzione) che si rappresentano annullando la nostra forma (14), o la (14'). Coincidono dunque colla terna da noi considerata di generatrici del nostro cono di 6ª classe.

7. Se il punto O è parabolico per S, cioè se $\alpha$ è un quadrato $l^2$, l'equazione (13) diventa divisibile per $l$, e la forma (14) per $l^2$. La tangente principale unica si stacca dunque come luogo di punti dalla curva di 6° ordine, e come inviluppo di piani dal cono di 6ª classe [2]). —

Se invece i due fattori lineari di $\alpha$ sono distinti, ma uno di essi divide anche $\beta$, di nuovo esso dividerà tutto il 1° membro di (13). Dunque anche una tangente principale a contatto più che tripunto si stacca come luogo dalla curva di 6° ordine, e come inviluppo di piani dal cono di 6ª classe.

[1]) *Sur le contact des courbes et des surfaces.* Bulletin des sciences mathém. (2), 4, 1880; cfr. le pp. 356-358.

[2]) Il cono di 5ª classe, che così rimane, è l'inviluppo dei piani osculatori in O ai due rami con cui passa per questo punto la curva di contatto di S col cono circoscritto da un punto variabile P della tangente principale $l$.

La coppia delle tangenti in O a quella curva di contatto varia, movendosi P su $l$, in un'involuzione, di cui un raggio doppio è $l$; mentre l'altro è la tangente in O alla linea parabolica di S, e coincide colla retta residua della nostra terna (14).

Ma se ciò avviene per entrambe le tangenti principali, ossia se $\alpha$ divide $\beta$, si trova che la forma (14) è nulla identicamente. Si può accertarsene subito, assumendo $\alpha u \equiv u_1 u_2$, e quindi la (14) ridotta a (14'), ove nella ipotesi attuale $b_0$ e $b_3$ son nulle. Per conseguenza nella (13) rimangono solo i termini del 6° ordine, i quali son divisibili per $\alpha$. Concludiamo che: quando entrambe le tangenti principali hanno con S in O incontro più che tripunto, la curva del 6° ordine si scompone in quelle due tangenti e in un'ulteriore quaterna di rette del fascio $O\omega$; e dualmente, il cono di 6ª classe dà la quaterna delle tangenti coniugate di queste.

8. Un ulteriore passo, nel procedimento di calcolo dei nn. 2, 3 e 5, condurrà facilmente a determinare un certo numero finito di coppie di punto P e piano $\pi$ tali, che i piani tangenti ad S in O e nei quattro punti successivi comuni a S e $\pi$ concorrano in P. —

Un'altra ricerca da fare sarebbe quella delle modificazioni, che esige tutta la precedente teoria, nel caso che il piano $\omega$ tangente in O ad S sia singolare, o multiplo: cioè che nello sviluppo di $z$ in serie di potenze di $x_1 x_2$ manchino i termini di 2° grado $\alpha$, e poi anche quelli di 3° grado $\beta$, ecc.

Del resto in tal caso va già modificato il teorema delle tangenti coniugate. Se lo sviluppo di $z$ in serie di $x_1 x_2$ comincia coi termini $\varphi$ di ordine $m$, se cioè la curva sezione di S con $\omega$ ha in O un punto $m$-plo (di cui $\varphi$ darà il gruppo delle tangenti), la linea (2) di contatto di S col cono circoscritto da un punto generico P di $\omega$ avrà in O la moltiplicità $m - 1$, e per tangenti il 1° gruppo polare $t_1 t_2 \ldots t_{m-1}$ della retta $OP(= t)$ rispetto al gruppo $\varphi$ delle $m$ tangenti principali di S in O. Possiamo dire allora che la retta $t$ *è* intersezione di $\omega$ col piano infinitamente vicino che è tangente ad S nel punto successivo ad O su una qualunque delle rette $t_1 \ldots t_{m-1}$. Ciò si spiega col fatto che, considerando S come inviluppo di piani, $\omega$ è piano $(m - 1)$plo per S: sicchè, per una retta infinitamente prossima a una retta $t$ del fascio $O\omega$, passano $m$ piani tangenti di S infinitamente vicini ad $\omega$. La corrispondenza fra le tangenti coniugate, che nel caso ordinario è biunivoca, qui diventa degli indici $(1, m-1)$; e la denominazione di « *coniugate* » cessa di essere appropriata, perchè la relazione fra due tangenti come $t$ e $t_1$ non è più reciproca, in generale.

**Meccanica.** — *Sull'attrazione newtoniana di un tubo sottile.* Nota del Corrispondente LEVI-CIVITA.

L'attrazione $\Phi$, esercitata da una linea materiale sopra un punto esterno P, tende notoriamente a diventare infinita quando P si avvicina indefinitamente alla linea. In una Nota recente [1] ho assegnata la espressione asintotica di una tale attrazione, sceverando (nelle derivate del corrispondente potenziale, e quindi nel vettore da esse definito) la parte singolare $\Phi^{(a)}$. Questa dipende soltanto dal comportamento *locale* della linea materiale, nell'intorno di quella posizione, cui si suppone vada indefinitamente avvicinandosi il punto P.

Dacchè la proprietà caratteristica di $\Phi^{(a)}$ è che la differenza

$$\Phi - \Phi^{(a)} = \Psi$$

rimanga finita (mentre $\Phi^{(a)}$ stesso si trova affetto da singolarità), è evidente che, per P abbastanza vicino alla linea, l'addendo $\Phi^{(a)}$ prepondera su $\Psi$; quest'ultimo può quindi essere trascurato di fronte a $\Phi^{(a)}$ con approssimazione tanto maggiore, quanto più è prossimo il punto potenziato alla linea potenziante.

Scopo del presente lavoro è di passare dal caso ipotetico di una linea al caso concreto di un tubo (pieno) T, di sezione abbastanza piccola, rispetto alla lunghezza, da essere, quanto all'andamento generale, assimilabile ad una semplice linea. Anche quanto all'attrazione, un tale tubo non differirà sensibilmente da una linea materiale, finchè si tratterà di punti posti *a debita distanza*. Ma, per punti situati in prossimità o addirittura nell'interno del tubo stesso, non sono più trascurabili le dimensioni trasversali rispetto alle distanze degli elementi potenzianti dal punto potenziato, nè è quindi in alcun modo giustificata la identificazione suddetta.

Si riconosce anzi a prima vista una differenza profonda fra i due casi. Per la linea, l'attrazione diviene infinita; per il tubo (comunque lo si supponga sottile), tutto resta finito. Non c'è dunque da aspettarsi in questo secondo caso una espressione asintotica, desunta da una semplice separazione delle singolarità. Tuttavia, se si immagina decomposto il tubo in fibrille elementari, e si osserva che ciascuna di queste è effettivamente assimilabile ad una linea materiale, si può ragionare come segue:

L'ipotesi che il punto potenziato P sia interno o prossimo al tubo (supposto il tubo abbastanza sottile), implica che sia piccola la distanza di P da

[1] Pag. 3-15 di questo stesso volume dei Rendiconti.

ogni fibrilla, così piccola in particolare perchè alla corrispondente attrazione su P sia con sufficiente approssimazione sostituibile la sua parte asintotica.

Ma allora, sommando questi contributi asintotici, si avrà una espressione dell'attrazione tanto più approssimata, quanto più è sottile il tubo; e questa espressione (al pari dei contributi, da cui risulta) godrà della proprietà fondamentale di dipendere soltanto da elementi *locali*, cioè dalle caratteristiche geometriche e materiali dell'agente in prossimità del punto P.

Ecco il risultato ultimo, cui si perviene svolgendo sistematicamente un tale ordine di idee:

Si fissi, entro il tubo T, una qualunque fra le infinite linee geometriche, atte a definire l'andamento generale del tubo: questa linea si chiamerà *mediana* o *direttrice*, e si designerà con C.

Sia P un punto generico di C; $c$ la curvatura in questo punto; $\tau$ la sezione del tubo, praticata col piano normale a C, condotto per P.

Sieno ancora O e Q due punti di $\tau$; $d\tau_0$, $d\tau$ due elementi della sezione ad essi circostanti; $\Delta = \overline{OQ}$; e si ponga

$$(I) \qquad k = \frac{1}{\tau^2} \int_\tau d\tau \int_\tau d\tau_0 \log \frac{l}{\Delta},$$

dove $l$ è una costante inessenziale, che figura per ragione di omogeneità, ed è vincolata alla sola condizione qualitativa di essere abbastanza grande rispetto alla massima corda di $\tau$. (In eventuali applicazioni numeriche converrà assumere $l$ dello stesso ordine di grandezza della lunghezza del tubo).

La $k$, così definita, è, come si vede, un puro numero; essa viene a dipendere, per un dato tubo, soltanto dalla sezione normale $\tau$, cui ci si riferisce, o, ciò che è lo stesso, dal punto P. Se si immagina di fissare la posizione di P sulla direttrice C mediante l'arco $s$ di curva, contato a partire da un'origine arbitraria, la $k$ si presenta come funzione di $s$.

Ciò posto, si prenda a considerare una porzioncina di tubo di spessore $ds$, compresa fra $\tau$ e un'altra sezione normale vicinissima. Rappresentando con $vds$ la quantità di materia [1], situata fra queste due sezioni, $v$ sarà a dirsi la densità lineare in P del nostro tubo T.

Rappresenti poi $\mathbf{F}\,ds$ (in grandezza e direzione) la risultante delle attrazioni newtoniane, che la detta porzione elementare subisce da parte di tutto il tubo; con che il vettore finito $\mathbf{F}$ si trova riferito all'unità di lunghezza.

*Dette* $F_t, F_n, F_b$ *le componenti di* $\mathbf{F}$ *secondo la tangente a* C (nel senso, in cui si contano gli archi $s$), *secondo la normale principale* (nel senso

[1] Ci riferiamo qui, per comodità di linguaggio, al caso dell'attrazione di masse materiali. Nel corso della ricerca è però trattata la densità della distribuzione come una quantità, che può anche essere negativa. Ciò coll'ovvio intendimento di rendere senz'altro applicabili i risultati anche alle azioni elettriche, alla teoria dei vortici, ecc.

della concavità) *e secondo la binormale, ove si assuma la costante dell'attrazione eguale all'unità, si ha asintoticamente*

$$(II) \qquad F_t^{(a)} = \frac{d(v^2 k)}{ds} \ , \ F_n^{(a)} = v^2 kc \ , \ F_b^{(a)} = 0 \ .$$

L'appellativo « asintotico » va così inteso:

Il vettore $\mathbf{F}^{(a)}$, definito dalle (II), tende a differire tanto meno (in grandezza e direzione) dalla risultante $\mathbf{F}$, quanto più è sottile il tubo. In modo più preciso: le direzioni di $\mathbf{F}$ e di $\mathbf{F}^{(a)}$ tendono a coincidere; il rapporto $\frac{F^{(a)}}{F}$ delle rispettive lunghezze tende all'unità, al decrescere indefinito della sezione del tubo.

Mostrerò prossimamente come a queste considerazioni asintotiche si colleghi una applicazione ai campi elettromagnetici puri, che già ebbi ad annunciare nella precedente mia Nota.

1. *Tubi costituiti da linee di una data congruenza.* — Sia data in una certa regione $\Gamma$ dello spazio una congruenza di linee L, cioè una famiglia $\infty^2$ di curve, tale che per ogni punto ne passi una. Sieno genericamente $u, v$ due parametri determinativi delle curve della famiglia (per es. le coordinate delle rispettive intersezioni con un piano fisso, o con un'altra superficie qualsiasi, che tagli ciascuna di esse in un sol punto); sia $w$ un terzo parametro atto a fissare la posizione dei punti sopra le curve L (per es. la lunghezza dell'arco, contata a partire dall'anzidetta superficie unisecante).

Con tali ipotesi, rimangono univocamente definite le coordinate cartesiane $x, y, z$ dei punti della regione $\Gamma$, in funzione di $u, v, w$. Scriveremo in conformità

$$(1) \qquad \begin{cases} x = x(u, v; w) , \\ y = y(u, v; w) , \\ z = z(u, v; w) , \end{cases}$$

e avremo in queste formule anche la rappresentazione parametrica d'una generica curva della congruenza: basterà naturalmente attribuire valori fissi ad $u, v$, facendo variare la sola $w$.

Supponiamo ulteriormente che i secondi membri delle (1) posseggano (sempre entro $\Gamma$) derivate finite dei primi quattro ordini, e che non si annulli il determinante funzionale

$$(2) \qquad D = \begin{vmatrix} \frac{dx}{du} & \frac{dy}{du} & \frac{dz}{du} \\ \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} \\ \frac{dx}{dw} & \frac{dy}{dw} & \frac{dz}{dw} \end{vmatrix} ;$$

anzi, in modo più preciso, che sia diverso da zero il suo limite inferiore.

Queste condizioni sono più che sufficienti per assicurare la continuità e la derivabilità per due volte successive (sia rispetto ad $u, v, w$, che rispetto ad $x, y, z$) delle caratteristiche geometrico-differenziali di primo e second'ordine, spettanti alle curve della congruenza. Saranno in particolare funzioni continue e derivabili due volte i coseni direttori $\alpha, \beta, \gamma$ della tangente, la curvatura $c$ e i coseni direttori $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ della normale principale.

Ciò premesso, fissiamo una determinata fra le curve L e designiamola con C, supponendo (come è evidentemente lecito senza pregiudizio della generalità) che essa corrisponda ai valori $u = 0, v = 0$ dei due parametri determinativi.

Consideriamo le curve L della congruenza vicine a C, e precisamente tutte quelle, che corrispondono a valori di $u, v$, situati in un certo intorno $\varpi$ di $u = v = 0$: esse riempiono complessivamente uno spazio filiforme, contenuto in $\Gamma$, che diremo *tubo* T, caratterizzato, quanto all'andamento generale, dalla sola linea C (come del resto da un'altra qualsiasi delle varie L, che lo costituiscono). Diremo che C è la *direttrice* del tubo, o, in particolare (se si tratta di un tubo chiuso), dell'anello T.

Quanto all'intorno $\varpi$ (da cui dipende la grossezza del tubo), converrà ritenerlo abbastanza piccolo perchè sussista costantemente una certa disuguaglianza, che sarà specificata qui appresso [n. 2, *b*)].

Interpreteremo le coppie di valori di $u, v$ come punti di un piano rappresentativo $\Pi$; $\varpi$ viene così a corrispondere ad una piccola area comprendente l'origine. Ogni punto di quest'area individua una curva L, e potrà dirsi *piede della curva*; il piede della direttrice C viene quindi a cadere nell'origine.

2. *Comportamento delle sezioni trasversali. Lemmi diversi.* — Le (1), risguardandovi costante $w$, ci porgono la rappresentazione parametrica di una sezione trasversale $\sigma$ del tubo; $u, v$ possono naturalmente interpretarsi come coordinate curvilinee di tale superficie. Il relativo quadrato dell'elemento lineare sarà

$$dx^2 + dy^2 + dz^2 = \mathrm{E}\,du^2 + 2\mathrm{F}\,du\,dv + \mathrm{G}\,dv^2 ,$$

ove si ponga secondo la consuetudine (con evidente significato della notazione)

$$\mathrm{E} = \sum \left(\frac{dx}{du}\right)^2 , \quad \mathrm{F} = \sum \frac{dx}{du}\frac{dx}{dv} , \quad \mathrm{G} = \sum \left(\frac{dx}{dv}\right)^2 .$$

Posto pure

$$\mathrm{H} = |\sqrt{\mathrm{EG} - \mathrm{F}^2}| , \tag{3}$$

si ha in

$$\mathrm{H}^2 = \begin{vmatrix} \mathrm{E} & \mathrm{F} \\ \mathrm{F} & \mathrm{G} \end{vmatrix}$$

il quadrato, fatto per righe, della matrice

$$(4) \qquad \begin{vmatrix} \frac{dx}{du} & \frac{dy}{du} & \frac{dz}{du} \\ \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} \end{vmatrix} .$$

Come tale, esso ha, in tutto il campo $\Gamma$, un limite inferiore certo diverso da zero: infatti, in caso contrario, sarebbe pur zero il limite inferiore di D.

Per la stessa ragione è diverso da zero il limite inferiore del radicale

$$(5) \qquad h = \left| \sqrt{\left(\frac{dx}{dw}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dw}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dw}\right)^2} \right| .$$

Introduciamo l'angolo (non ottuso) $\psi$, che la normale alla sezione $\sigma$ in un punto generico forma colla linea L passante per quel punto.

Dacchè i coseni direttori $\alpha, \beta, \gamma$ di L sono proporzionali a $\frac{dx}{dw}, \frac{dy}{dw}, \frac{dz}{dw}$, mentre quelli della normale a $\sigma$ sono proporzionali ai minori della matrice (4), i coefficienti di proporzionalità essendo $\pm\frac{1}{h}, \pm\frac{1}{\mathrm{H}}$ secondo il senso che si assume come positivo, si ha ovviamente

$$(6) \qquad \cos\psi = \frac{|\mathrm{D}|}{\mathrm{H}h} ,$$

donde apparisce che anche il limite inferiore di $\cos\psi$ è diverso da zero: ciò val quanto dire che $\psi$ non supera mai un certo angolo acuto.

A complemento di queste generalità, conviene rilevare quanto segue:

*a*) Sia $\varepsilon$ la distanza fra due punti generici $\mathrm{Q}(x, y, z)$ ed $\mathrm{O}(x_0, y_0, z_0)$ di una medesima sezione trasversale $\sigma\,(w = \text{cost})$. Dette $u, v$; $u_0, v_0$ le rispettive coordinate curvilinee, poniamo

$$(7) \qquad \chi = |\sqrt{(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2}| ,$$

con che $\chi$ misura, nel piano rappresentativo $\Pi$, la distanza fra i piedi delle due curve L, passanti rispettivamente per Q e per O.

Nell'intorno $\varpi$ del detto piano rappresentativo,

$$\varepsilon^2 = (x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 = \Sigma\,(x-x_0)^2$$

può considerarsi come funzione di $u, v$ (nonchè di $u_0, v_0$), continua assieme alle sue prime derivate.

Posto per brevità

$$\Sigma(x-x_0)\frac{d^2x}{du^2}=E_1\ ,\ \Sigma(x-x_0)\frac{d^2x}{du\,dv}=F_1\ ,\ \Sigma(x-x_0)\frac{d^2x}{dv^2}=G_1\ ,$$

avremo

$$\frac{d^2\varepsilon^2}{du^2}=2\Sigma\left(\frac{dx}{du}\right)^2+2\Sigma(x-x_0)\frac{d^2x}{du^2}=2(E+E_1)\ ,$$

e analogamente

$$\frac{d^2\varepsilon^2}{du\,dv}=2(F+F_1)\ ,\ \frac{d^2\varepsilon^2}{dv^2}=2(G+G_1)\ ,$$

$E_1$ , $F_1$ , $G_1$ convergendo manifestamente a zero, quando Q ed O tendono a coincidere.

Per $u=u_0$ , $v=v_0$ , $\varepsilon^2$ si annulla assieme alle sue derivate prime; applicando ad essa lo sviluppo abbreviato di Taylor (rispetto alle due variabili $u$ , $v$ , a partire dai valori $u_0$ , $v_0$), potremo scrivere

$$\varepsilon^2=(E+E_1)(u-u_0)^2+2(F+F_1)(u-u_0)(v-v_0)+$$
$$+(G+G_1)(v-v_0)^2\ ,$$

i coefficienti riferendosi ad argomenti intermedî fra $u$ e $u_0$ , $v$ e $v_0$ .

Nell'intorno di ogni coincidenza della coppia Q , O ($u=u_0$ , $v=v_0$) , la precedente espressione di $\varepsilon^2$ costituisce una forma quadratica definita rispetto agli argomenti $u-u_0$ , $v-v_0$ (in quanto i coefficienti differiscono tanto poco quanto si vuole da E , F , G , i quali appartengono ad una forma definita).

Pur definita è la forma $\chi^2$ . Il rapporto $\frac{\varepsilon^2}{\chi^2}$ oscilla pertanto fra numeri finiti. Siccome d'altra parte, finchè la distanza $\varepsilon$ rimane superiore ad un certo limite fisso, lo stesso segue di $\chi$ , così si può ritenere che, *per qualsiasi coppia* Q , O , $\frac{\varepsilon}{\chi}$ *resta compreso fra due costanti positive.*

*b) Ipotesi complementare; interpretazione geometrica.* — Il secondo membro della (6) dipende dalle nove derivate di $x$ , $y$ , $z$ rapporto ad $u$ , $v$ , $w$ . Immaginiamo che sei di queste, e precisamente

$$\frac{dx}{du}\ ,\ \frac{dy}{du}\ ,\ \frac{dz}{du}\ ,$$
$$\frac{dx}{dv}\ ,\ \frac{dy}{dv}\ ,\ \frac{dz}{dv}\ ,$$

si riferiscano ad un punto Q, cioè a certi valori $u$ , $v$ , $w$ degli argomenti; e le rimanenti tre;

$$\frac{dx}{dw}\ ,\ \frac{dy}{dw}\ ,\ \frac{dz}{dw}\ ,$$

ad un altro punto O della stessa sezione, cioè a valori, in generale diversi, $u_0, v_0$ dei primi due parametri, e allo stesso valore di $w$.

Per mettere in evidenza questa accezione, scriveremo $\frac{D_{QO}}{H_Q h_O}$.

Dacchè, per $u = u_0, v = v_0$, e in particolare per $u = u_0 = 0, v = v_0 = 0$, l'espressione $\frac{D}{Hh}$ non si annulla, e si tratta di funzione continua, potremo asserire che esiste un intorno $\varpi_1$ di $u = v = 0$, tale che, comunque si scelgano nell'intorno le coppie $u, v$; $u_0, v_0$, rimanga (sopra qualsiasi sezione, cioè per tutti i valori di $w$, che giova considerare) diverso da zero il limite inferiore di $\frac{D_{QO}}{H_Q h_O}$.

Ciò posto, introdurremo, accanto alle premesse del n. 1, l'ipotesi complementare seguente:

*L'intorno $\varpi$, che caratterizza il tubo* T, *è abbastanza piccolo da trovarsi tutto contenuto in $\varpi_1$.*

Dal punto di vista geometrico, seguitando a designare con $\cos\psi$ il rapporto $\frac{D_{QO}}{H_Q h_O}$, $\psi$ può interpretarsi come l'angolo che la normale alla sezione in Q forma colla tangente alla linea L in O. Quest'angolo $\psi$, per qualsiasi coppia di punti Q ed O, appartenenti alla stessa sezione del tubo, rimane pertanto inferiore ad un angolo fisso, minore di $\frac{\pi}{2}$.

Qualora si tenga presente:

1°) che le direzioni appartenenti al piano tangente (a $\sigma$ in Q) formano colla detta tangente a L in O angoli necessariamente compresi fra $\frac{\pi}{2} - \psi$ e $\frac{\pi}{2} + \psi$, talchè i relativi coseni non possono superare $\operatorname{sen}\psi$, in valore assoluto;

2°) che, se si congiungono due punti quali si vogliono di $\sigma$ con un arco tracciato sulla stessa $\sigma$, una almeno delle tangenti nei punti intermedi dell'arco è parallella alla corda determinata dagli estremi;

si è condotti alla conclusione che il coseno dell'angolo, compreso fra una generica corda di $\sigma$ e la tangente ad una curva L, spiccata da un punto, pure generico, della stessa sezione $\sigma$, non può mai superare, in valore assoluto, una certa costante, essenzialmente minore dell'unità.

c) *Funzioni semi-finite. Ordine di grandezza dei rispettivi integrali.* — Sia $f$ una funzione dei due punti Q ed O e di quanti si vogliono altri punti parametrici P, R, ecc., variabili anch'essi sopra una medesima sezione $\sigma$. Consideriamo in particolare la dipendenza di $f$ dalle coordinate $u_0, v_0$ del punto O, e supponiamo che (comunque varino i punti parametrici) essa possa al più diventare infinita di prim'ordine per O coincidente con

$Q(u_0 = u, v_0 = v)$, mantenendosi finita e continua per ogni altra posizione di O.

In tale ipotesi, $f$ potrà porsi sotto la forma

$$\frac{f_1}{\varepsilon},$$

essendo $f_1$ ovunque finita.

Se, collo stesso significato di $f^*$, $f_1$ può a sua volta presentarsi sotto la forma $\overline{PR} \cdot f^*$, con che

$$f = \frac{\overline{PR}}{\varepsilon} f^*, \tag{8}$$

diremo che $f$ è *funzione semi-finita.*

Manifestamente le funzioni finite rientrano nella definizione come caso particolare: basta supporre $\overline{PR} = \varepsilon$.

La ragione del nome sta nella circostanza che, pur potendo $f$ diventare infinita nel punto Q, il suo integrale

$$J = \int_{\varpi} f \, du_0 \, dv_0 \tag{9}$$

verifica una disuguaglianza dello stesso tipo di quelle che valgono per ogni funzione finita.

La constatazione è immediata. Immaginiamo infatti di assumere, nel piano rappresentativo $\Pi$ delle $u_0, v_0$, un sistema di coordinate polari col polo nel punto $(u, v)$ (piede della curva L passante per Q). Il raggio vettore di questo sistema di coordinate è la $\chi$, definita dalla (7); chiamando $\vartheta$ l'anomalia, si ha, per l'elemento di campo $\varpi$,

$$d\varpi = \chi \, d\chi \, d\vartheta.$$

La precedente espressione di J, ove si assumano come variabili correnti di integrazione $\chi$ e $\vartheta$, anzichè $u_0$ e $v_0$, e si abbia riguardo alla (8), potrà essere scritta

$$J = \int_{\varpi} \overline{PR} \, f^* \frac{\chi}{\varepsilon} \, d\chi \, d\vartheta.$$

Notiamo che, per l'osservazione *a*), il rapporto $\frac{\chi}{\varepsilon}$ oscilla entro limiti finiti, e che lo stesso può dirsi del rapporto $\frac{\overline{PR}}{\chi_1}$, designando $\chi_1$ la distanza (nel piano rappresentativo $\Pi$) fra i piedi delle due curve L, passanti rispettivamente per P e per R.

Se ne desume la possibilità di assegnare una costante positiva M tale che, per tutti i valori dei varî argomenti che interessa considerare,

$$\left|\overline{\mathrm{PR}}\, f^* \frac{\chi}{\varepsilon}\right| < \frac{\mathrm{M}}{2\pi}\chi_1 .$$

In base a tale disuguaglianza, chiamando $\delta$ la massima distanza di due punti del campo $\varpi$ (con che in particolare $\chi_1 < \delta$), si ha subito l'annunciata limitazione

$$|\mathrm{J}| < \frac{\mathrm{M}}{2\pi}\delta \cdot \int_{\varpi} d\chi\, d\vartheta < \mathrm{M}\delta^2 . \tag{10}$$

Converremo di dire che *una quantità* J, *per cui vale una disuguaglianza come la* (10), *è* (almeno) *di secondo ordine rispetto a* $\delta$.

*d*) Consideriamo la differenza $x - x_0$ come funzione delle coordinate curvilinee dei due punti Q ed O, cioè (coincidendo le loro terze coordinate) di $u, v, w$ ; $u_0, v_0$ ; e formiamone in particolare la derivata rispetto a $w$.

Questa derivata

$$\frac{d}{dw}(x - x_0) = \frac{dx}{dw} - \frac{dx_0}{dw}$$

si presenta come la differenza fra i valori assunti dalla funzione $\frac{dx}{dw}$ nei due punti Q ed O. Per le ipotesi ammesse circa le funzioni (1), alla $\frac{dx}{dw}$ è certamente applicabile il teorema dell'aumento finito, da cui segue che la differenza $\frac{dx}{dw} - \frac{dx_0}{dw}$ può porsi sotto la forma $\overline{\mathrm{OQ}} \cdot f^* = \varepsilon \cdot f^*$, designando $f^*$ una funzione finita e continua.

Lo stesso vale naturalmente per $y - y_0$ , $z - z_0$.

Diremo in conformità che *le derivate*

$$\frac{d(x - x_0)}{dw} , \quad \frac{d(y - y_0)}{dw} , \quad \frac{d(z - z_0)}{dw}$$

*contengono* $\varepsilon$ *a fattore.*

Si osservi ora che $\varepsilon$ dipende da $w$ pel tramite delle differenze $x - x_0$, $y - y_0$ , $z - z_0$. Ove si designino per brevità con

$$\varepsilon_1 = \frac{x - x_0}{\varepsilon} , \quad \varepsilon_2 = \frac{y - y_0}{\varepsilon} , \quad \varepsilon_3 = \frac{z - z_0}{\varepsilon}$$

i coseni direttori di OQ, si ha

$$\frac{d \log \varepsilon}{dw} = \frac{1}{\varepsilon}\left\{\varepsilon_1 \frac{d(x - x_0)}{dw} + \varepsilon_2 \frac{d(y - y_0)}{dw} + \varepsilon_3 \frac{d(z - z_0)}{dw}\right\},$$

donde apparisce che $\frac{d \log \varepsilon}{dw}$ rimane finita, anche quando O tende a coincidere con Q.

Analoga conclusione vale per le derivate rapporto a $w$ dei coseni $\varepsilon_1 , \varepsilon_2 , \varepsilon_3$. Basta pensare che una qualunque delle loro derivate rapporto ad $x - x_0 , y - y_0 , z - z_0$ rientra nel tipo $\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon}$ con $\mathcal{E}$ polinomio di secondo grado nei coseni stessi. Una derivata rapporto a $w$ si presenta così come somma di termini della forma $\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon} \frac{d(x - x_0)}{dw}$, e si conserva quindi finita.

*e*) Per le derivate rapporto ad $u$ o a $v$ (in quanto si riguardino $u_0 , v_0$ come indipendenti da $u , v$), non è più vero che, in $\frac{d(x - x_0)}{du} = \frac{dx}{du}$ ed analoghe, comparisca $\varepsilon$ a fattore. Si può quindi soltanto affermare che *le derivate di*

$$\log \varepsilon \ , \ \varepsilon_1 \ , \ \varepsilon_2 \ , \ \varepsilon_3$$

*rapporto ad u o a v divengono infinite di prim'ordine al più per* O *coincidente con* Q.

*f*) Indichiamo con

$$g_1(\mathrm{P} ; x , y , z ; x_0 , y_0 , z_0 ; \varepsilon_1 , \varepsilon_2 , \varepsilon_3)$$

una funzione, che dipenda da $x , y , z ; x_0 , y_0 , z_0$ direttamente e pel tramite degli argomenti $\varepsilon_1 , \varepsilon_2 , \varepsilon_3$, e dipenda inoltre dalle coordinate $x_\mathrm{P} , y_\mathrm{P} , z_\mathrm{P}$ di un punto parametrico P, che supporremo situato sulla stessa sezione $\sigma$, cui appartengono Q ed O.

Sia $g_1$ finita, assieme alle sue derivate prime e seconde, rapporto a tutti i 12 argomenti. Da ciò e dal lemma *d*) discende subito che anche $\frac{dg_1}{dw}$ si mantiene finita.

In generale non si può dire altrettanto per $\frac{dg_1}{du}$ e $\frac{dg_1}{dv}$. Si può però porre una qualunque delle tre derivate, che designeremo genericamente con $\mathfrak{D} g_1$, sotto la forma

$$\mathfrak{D} g_1 = \frac{g^*}{\varepsilon} ,$$

dove $g^*$ è ancora finita e dotata di derivate finite, rispetto alle coordinate $x_\mathrm{P} , y_\mathrm{P} , z_\mathrm{P}$ del punto parametrico.

Per rendersene conto, date le ipotesi fatte sulla dipendenza di $g_1$ dai suoi 12 argomenti espliciti

$$x_\mathrm{P} , y_\mathrm{P} , z_\mathrm{P} \ ; \ x , y , z \ ; \ x_0 , y_0 , z_0 \ ; \ \varepsilon_1 , \varepsilon_2 , \varepsilon_3 ,$$

basterà accertare che si presenta sotto la forma $\frac{g^\star}{\varepsilon}$ la derivata $\mathfrak{D}$ di ciascuno dei detti argomenti.

Per i primi 9, la cosa risulta senz'altro dal fatto che le derivate di $x, y, z$ rapporto ad $u, v, w$ possono considerarsi (in base alle (1) e alle ipotesi fatte a loro riguardo) come altrettante funzioni finite, derivabili, ecc. delle coordinate $x, y, z$ del punto di cui si tratta: moltiplicando e dividendo per $\varepsilon$, si attribuisce loro la forma $\frac{g^\star}{\varepsilon}$ coll'accennato comportamento di $g^\star$.

Quanto ai coseni $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, s'è già osservato che una qualunque delle loro derivate rapporto ad $x - x_0, y - y_0, z - z_0$ rientra nel tipo $\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon}$, con $\mathcal{E}$ polinomio di secondo grado nei coseni stessi. Sarà così ogni $\mathfrak{D}\varepsilon_i (i = 1, 2, 3)$ somma di termini del tipo $\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon}\mathfrak{D}(x - x_0)$. Come si vede il numeratore è finito (e nemmeno dipende dalle coordinate $x_P, y_P, z_P$ del punto parametrico); in ogni modo anche $\mathfrak{D}\varepsilon_i$ rientra nel tipo $\frac{g^\star}{\varepsilon}$.

In modo analogo si riconosce che, se

$$g_2(P; x, y, z; x_0, y_0, z_0)$$

designa una funzione, la quale si comporta esattamente come $g_1$, salvo che non dipende dalle $\varepsilon$, e se si indica con $l$ una costante, anche le derivate del prodotto

$$g_2 \log \frac{\varepsilon}{l}$$

sono riducibili alla forma

$$\frac{g^\star}{\varepsilon}.$$

Se dunque si mette in particolare evidenza la dipendenza dal punto parametrico P e si pone

$$g(P) = g_1(P) + g_2(P) \log \frac{\varepsilon}{l},$$

si potrà ritenere

$$\mathfrak{D}g(P) = \frac{\overline{g}(P)}{\varepsilon}$$

con $\overline{g}$ funzione ben determinata del tipo $g^\star$, cioè finita e dotata di derivate finite rapporto ad $x_P, y_P, z_P$.

Attribuendo al punto parametrico P un'altra qualsiasi posizione R (della stessa sezione $\sigma$), avremo analogamente

$$\mathfrak{D}g(R) = \frac{\overline{g}(R)}{\varepsilon},$$

donde per sottrazione

$$\mathfrak{D}\{g(\mathrm{P}) - g(\mathrm{R})\} = \frac{\overline{g}(\mathrm{P}) - \overline{g}(\mathrm{R})}{\varepsilon}.$$

Se ne desume, invocando il teorema dell'aumento finito, e avendo riguardo a *c*), (1) che *le derivate d'ogni differenza del tipo* $g(\mathrm{P}) - g(\mathrm{R})$ *sono funzioni semi-finite.*

*g*) Supponiamo che $g_1, g_2$, e quindi anche $g$, dipendano più generalmente da più, diciamo due, per fissar le idee, punti parametrici P e P′, valendo beninteso rispetto ad entrambi e rispetto alle altre variabili il comportamento di cui sopra.

Scriveremo in tal caso $g(\mathrm{P}, \mathrm{P}')$.

Ove sieno R ed R′ due posizioni qualisivogliano (sempre sulla stessa sezione $\sigma$) dei punti P e P′, si può qui ancora agevolmente concludere che *le derivate* (rapporto ad $u, v, w$) *d'ogni differenza del tipo* $g(\mathrm{P}, \mathrm{P}') - g(\mathrm{R}, \mathrm{R}')$ *sono funzioni semi-finite.*

3. *Potenziale newtoniano di un tubo.* — Sia $\varrho(x, y, z)$ una funzione dei punti del tubo T, finita, continua e derivabile almeno tre volte.

Siano Q e Q′ due punti generici di T; $x, y, z$ e $x', y', z'$ le rispettive coordinate cartesiane; $u, v, w$ e $u', v', w'$ le coordinate curvilinee [definite, possiam dire, dalla risoluzione delle corrispondenti (1)]; $\overline{\mathrm{QQ}'} = r$, $\varrho' = \varrho(x', y', z')$, $d\mathrm{T}' = dx'\,dy'\,dz'$, e si ponga

$$\mathrm{U} = \int_{\mathrm{T}} \frac{\varrho'}{r}\, d\mathrm{T}', \tag{11}$$

con che U è il potenziale in Q di una massa distribuita con densità $\varrho$ entro il tubo T.

Per eseguire l'integrazione, si può immaginare scisso il tubo T (di sezione piccola, ma pur sempre finita) in tubetti infinitesimi, costituiti anch'essi, al pari di T, da linee L, e valutare prima il contributo di un tubetto generico, sommando poi questi contributi parziali.

Ove si adottino come variabili correnti di integrazione, in luogo delle $x', y', z'$, le $u', v', w'$, l'accennato criterio equivale ad eseguire una prima integrazione rispetto a $w'$, lasciando fissi $u', v'$, e ad integrare poi rispetto a questi due parametri, facendoli variare entro il campo di valori corrispondente a T, cioè (nel piano rappresentativo $\Pi$) entro $\varpi$.

Potremo pertanto scrivere, in base alla formula di trasformazione degli integrali tripli,

$$\mathrm{U} = \int_{\varpi} du'\,dv' \int_{\mathrm{L}} \frac{|\mathrm{D}'|\varrho'}{r}\, dw',$$

(1) Si noti che è lecito invocare la proposizione *c*), perchè, come abbiamo esplicitamente avvertito, i punti parametrici P, R si ritengono situati sulla stessa sezione $w = \text{cost}$, cui appartengono Q ed O.

dove D′ è il valore di D in Q′, e l'integrazione rispetto a $w$ va estesa (nel senso delle $w$ crescenti) a quel tratto L′ della curva L, passante per Q′, che appartiene al tubo T.

L'elemento d'arco $dL'$ del tratto L′ è dato, a norma delle (1) e (5), da

$$dL' = h'\,dw',$$

rappresentando manifestamente $h'$ il valore di $h$ in Q′.

Posto per brevità

$$\mu = \frac{|D|}{h}\,\varrho \tag{12}$$

(con che la funzione $\mu$ godrà delle stesse proprietà qualitative ammesse per $\varrho$ e $\mu'$ indicherà il valore di $\mu$ nel punto Q′), ed inoltre

$$V = \int_{L'} \frac{\mu'}{r}\,dL', \tag{13}$$

la precedente espressione di U diviene

$$U = \int_{\varpi} du'\,dv'\,V. \tag{11′}$$

4. *Richiamo dell'espressione asintotica di un potenziale di linea.* — Fissiamo la nostra attenzione sul potenziale di linea V, definito dalla (13).

Sia O un punto generico della linea potenziante L′ (non angoloso, nè coincidente con un estremo se la linea è aperta); si ponga $\varepsilon = OQ$, Q seguitando a designare il punto potenziato (e Q′ il punto potenziante).

In una Nota recente ho dimostrato [1] che (sotto larghe condizioni concernenti la linea potenziante e la densità della distribuzione, le quali, nel caso presente, si trovano tutte verificate) si può porre

$$V = V^{(a)} + W, \tag{14}$$

in cui il secondo addendo W si conserva finito assieme alle sue derivate (rapporto alle coordinate del punto potenziato Q) anche quando Q si avvicina indefinitamente ad O, mentre il primo vale

$$V^{(a)} = -\mu_0 \log(\varepsilon^2 - x^2) - \{\mu_0 c_0 y + 2\dot{\mu}_0 x\}\log\varepsilon.$$

In questa formula le coordinate $x, y, z$ del punto potenziato Q si riferiscono al triedro principale della linea L′ in O, coll'asse $x$ diretto secondo la tangente (in un senso arbitratrio) e l'asse $y$ secondo la normale principale (verso la concavità di L′); $c_0$ è il valore della curvatura di L′ nel punto O; $\mu_0$ il valore della densità in questo punto; $\dot{\mu}_0$ il valore della de-

[1] Cfr. pag. 13 di questo volume.

rivata di $\mu$ rapporto all'arco della curva L (nel senso assunto come positivo sopra la tangente).

Si noti che, senza alterare il carattere asintotico di $V^{(a)}$, si può aggiungergli (togliendo contemporaneamente all'altro addendo W, che insieme forma V) una qualunque costante, anzi una qualunque funzione, che resti finita assieme alle sue derivate prime. Ci varremo di questa proprietà per rendere omogenei (di dimensione zero rispetto alle lunghezze) gli argomenti dei due logaritmi, che compariscono nella riportata espressione di $V^{(a)}$, sostituendo ad essa la seguente:

$$V^{(a)} = -\mu_0 \log \frac{\varepsilon^2 - x^2}{l^2} - \{\mu_0 c_0 y + 2\dot{\mu}_0 x\} \log \frac{\varepsilon}{l},$$

dove si intende con $l$ una lunghezza costante (a priori indeterminata).

Ci sarà comodo disporne a suo tempo in modo opportuno.

Occupiamoci intanto di attribuire a $V^{(a)}$ una forma indipendente dalla scelta degli assi coordinati. All'uopo basta pensare al significato geometrico delle coordinate $x, y$, che appariscono in $V^{(a)}$. Esse possono manifestamente riguardarsi come le componenti del vettore OQ secondo le direzioni (positive) della tangente e della normale principale della curva L′ in O.

Se dunque si designano con $t_0$ ed $n_0$ tali componenti, si potrà scrivere sotto forma invariantiva

$$(15) \qquad V^{(a)} = -\mu_0 \log \frac{\varepsilon^2 - t_0^2}{l^2} - \{\mu_0 c_0 n_0 + 2\dot{\mu}_0 t_0\} \log \frac{\varepsilon}{l}.$$

Non sarà male aggiungere l'osservazione seguente:

Ove si facciano intervenire le coordinate curvilinee $u, v, w$, l'elemento d'arco d'una generica curva L vale $\frac{1}{h} dw$; d'altra parte $\mu$, a norma della (12), può anche considerarsi come funzione di $u, v, w$; ne viene, riferendosi in particolare al punto O, e servendosi di notazione evidente,

$$(12') \qquad \dot{\mu}_0 = \frac{1}{h_0} \left( \frac{d}{dw} \frac{|D|}{h} \varrho \right)_0.$$

Per mantenere la presente Nota entro i limiti dovuti, rimetto la continuazione ad una Nota II, che recherà il medesimo titolo.

Astronomia. — *Osservazioni della cometa 1908 c Morehouse fatte al R. Osservatorio al Collegio Romano.* Nota del Socio F. Millosevich.

La cometa fu scoperta dal signor Morehouse all'Osservatorio di Williams-Bay (Yerkes Observatory) l'1 settembre. Il passaggio al perielio avrà luogo al mattino del 26 dicembre, ad una distanza perielia = 0,94. La minima distanza dalla terra ebbe luogo verso la metà d'ottobre = 1,03, d'onde l'apparenza d'astro splendido, visibile qualche momento con difficoltà ad occhio nudo. La coda, che raggiunse verso la fine d'ottobre un'ampiezza di oltre 4°, presentò curiose fluttuazioni di figura e di luce, segnalate per la prima volta dall'Osservatorio al Collegio Romano e confermate poi da molte parti anche colla fotografia. Porgo qui la serie delle osservazioni fatte da me, dal dottor Bianchi e dal dott. Zappa, dal tempo della scoperta fino ad ora. Dodici osservazioni spettano a me, nove al dott. Bianchi e trentuno al dott. Zappa.

| Data | t. m. R.C.R. | $\alpha$ apparente cometa | log $p\Delta$ | $\delta$ apparente cometa | log $p\Delta$ | Osservatore |
|---|---|---|---|---|---|---|
| sett. 3 | $10^h40^m31^s$ | $3^h19^m41^s.86$ | 0.053 $n$ | + 67°15′8″.2 | 0.293 | M |
| » 3 | 11 36 48 | 3 19 34.05 | 0.034 $n$ | + 67 16 23.2 | 9.693 | Z |
| » 4 | 10 5 51 | 3 16 15.56 | 0.062 $n$ | + 67 48 10.4 | 0.420 | M |
| » 4 | 10 36 25 | 3 16 11.36 | 0.063 $n$ | + 67 48 52.6 | 0.259 | Z |
| » 12 | 7 27 55 | 2 31 1.45 | 0.121 $n$ | + 72 27 18.5 | 0.665 | M |
| » 12 | 7 49 28 | 2 30 54.32 | 0.138 $n$ | + 72 27 53.5 | 0.580 | Z |
| » 14 | 9 33 10 | 2 11 12.21 | 0.178 $n$ | + 73 39 7.4 | 9.127 | Z |
| » 15 | 10 46 0 | 1 59 24.41 | 0.114 $n$ | + 74 13 13.9 | 0.328 $n$ | Z |
| » 16 | 11 23 47 | 1 46 33.69 | 0.031 $n$ | + 74 44 37.1 | 0.518 $n$ | Z |
| » 17 | 10 12 59 | 1 33 23.82 | 0.139 $n$ | + 75 11 22.2 | 0.356 $n$ | Z |
| » 18 | 10 13 29 | 1 18 10.19 | 0.122 $n$ | + 75 36 37.6 | 0.437 $n$ | M |
| » 18 | 10 38 19 | 1 17 54.06 | 0.075 $n$ | + 75 37 6.5 | 0.510 $n$ | Z |
| » 19 | 11 4 39 | 1 0 54.82 | 9.964 $n$ | + 75 58 41.7 | 0.609 $n$ | Z |
| » 20 | 9 45 52 | 0 43 53.63 | 0.115 $n$ | + 76 14 31.0 | 0.492 $n$ | Z |
| » 21 | 9 11 29 | 0 25 4.10 | 0.142 $n$ | + 76 25 49.7 | 0.461 $n$ | B |
| » 21 | 10 38 7 | 0 23 52.40 | 9.914 $n$ | + 76 26 19.5 | 0.639 $n$ | Z |
| » 23 | 10 1 15 | 23 43 2.84 | 9.871 $n$ | + 76 29 39.1 | 0.653 $n$ | B |
| » 23 | 10 47 34 | 23 42 19.88 | 9.567 $n$ | + 76 29 28.3 | 0.689 $n$ | Z |
| » 24 | 10 9 32 | 23 21 28.04 | 9.670 $n$ | + 76 20 14.3 | 0.680 $n$ | Z |
| » 25 | 9 10 30 | 23 0 57.22 | 9.857 $n$ | + 76 3 46.4 | 0.646 $n$ | B |
| » 25 | 10 34 29 | 22 59 42.28 | 8.810 $n$ | + 76 2 35.6 | 0.695 $n$ | Z |
| » 26 | 10 54 11 | 22 38 33.36 | 9.448 | + 75 36 41.0 | 0.683 $n$ | Z |
| » 27 | 10 45 44 | 22 18 38.11 | 9.583 | + 75 3 4.5 | 0.669 $n$ | Z |
| » 28 | 9 59 26 | 22 0 20.19 | 9.297 | + 74 22 59.0 | 0.671 $n$ | B |
| » 28 | 10 31 28 | 21 59 55.37 | 9.627 | + 74 21 58.3 | 0.655 $n$ | Z |
| » 29 | 12 4 6 | 21 41 12.03 | 0.029 | + 73 29 38.9 | 0.460 $n$ | Z |

| Data | t. m. R.C.R. | $\alpha$ apparente cometa | log $p\Delta$ | $\delta$ apparente cometa | log $p\Delta$ | Osservatore |
|---|---|---|---|---|---|---|
| sett. 30 | 9 38 18 | 21 26 40.18 | 9.448 | + 72 39 18.9 | 0.642 $n$ | B |
| » 30 | 11 13 45 | 21 25 37.69 | 9.937 | + 72 35 23.7 | 0.518 $n$ | Z |
| ott. 1 | 9 57 52 | 21 11 37.35 | 9.710 | + 71 36 12.9 | 0.595 $n$ | M |
| » 1 | 10 18 39 | 21 11 25.06 | 9.798 | + 71 35 16.0 | 0.568 $n$ | Z |
| » 2 | 9 24 16 | 20 58 28.02 | 9.598 | + 70 29 50.3 | 0.596 $n$ | B |
| » 2 | 11 34 38 | 20 57 17.96 | 0.003 | + 70 23 22.1 | 0.294 $n$ | Z |
| » 3 | 11 59 21 | 20 45 1.96 | 0.030 | + 69 7 59.1 | 9.958 $n$ | Z |
| » 4 | 11 23 43 | 20 34 25.30 | 9.981 | + 67 51 4.5 | 0.092 $n$ | Z |
| » 5 | 10 1 44 | 20 25 11.02 | 9.831 | + 66 32 43.8 | 0.383 $n$ | M |
| » 5 | 10 54 10 | 20 24 50.27 | 9 934 | + 66 29 39.1 | 0.150 $n$ | Z |
| » 7 | 9 27 10 | 20 8 34.33 | 9.732 | + 63 37 32.0 | 0.366 $n$ | M |
| » 13 | 10 21 6 | 19 34 34.02 | 9.820 | + 53 38 1.6 | 0.046 $n$ | M |
| » 13 | 10 43 43 | 19 34 29.37 | 9.839 | + 53 36 13.9 | 0.215 $n$ | Z |
| » 18 | 6 59 32 | 19 18 38.02 | 9.366 | + 45 4 18.5 | 9.241 $n$ | B |
| » 19 | 10 29 31 | 19 15 47.78 | 9.765 | + 43 3 18.5 | 0.508 | Z |
| » 20 | 10 11 30 | 19 13 51.58 | 9.763 | + 41 16 24.8 | 0.600 | Z |
| » 25 | 11 14 52 | 19 4 52.79 | 9.713 | + 32 47 34.0 | 0.726 | Z |
| » 27 | 11 8 45 | 19 2 22.93 | 9.698 | + 29 36 16.1 | 0.741 | Z |
| » 28 | 6 26 47 | 19 1 29.35 | 9.368 | + 28 21 13.3 | 0.379 | M |
| » 29 | 6 41 20 | 19 0 26.78 | 9.425 | + 26 48 40.8 | 0.436 | M |
| » 29 | 8 52 2 | 19 0 21.23 | 9.648 | + 26 40 37.9 | 0.601 | B |
| » 30 | 6 43 35 | 18 59 30.04 | 9.439 | + 25 19 5.6 | 0.474 | M |
| » 30 | 6 48 30 | 18 59 22.92 | 9.679 | + 25 7 36.3 | 0.687 | Z |
| nov. 2 | 6 36 3 | 18 57 6.94 | 9.443 | + 21 3 16.9 | 0.552 | M |
| » 2 | 6 48 26 | 18 57 6.58 | 9.474 | + 22 2 41.9 | 0.561 | Z |
| » 5 | 8 20 26 | 18 55 14.48 | 9.621 | + 17 0 23.4 | 0.682 | B |

**Astronomia.** — *Lo spettreliografo del R. Osservatorio di Catania.* Nota del Corrispondente A. Riccò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica fisica** — *Sopra gli spettri d'emissione di alcuni elementi ad elevata temperatura.* Nota del Socio E. Paternò e di A. Mazzucchelli.

In una precedente Nota (1) abbiamo incidentalmente accennato ad una luminosità azzurra che assume il vapore di zolfo riscaldato in recipienti di quarzo sopra i 1300°. Su questo argomento abbiamo fatto in seguito qualche altra osservazione, e qui riassumiamo brevemente i risultati ottenuti.

La prima questione da porre in chiaro era se la luminosità che si osserva è propriamente dovuta al vapore di zolfo soprariscaldato, o piuttosto a un fenomeno chimico. Questo dubbio era giustificato dal fatto che operando

(1) Questi Rendiconti, 16, 1° sem., 1907, pp. 465-476.

nel modo più semplice, cioè facendo gassificare lo zolfo in fondo a un tubo di quarzo, da cui i vapori stessi di zolfo scacciano l'aria, e continuando a scaldare sempre una stessa regione del tubo (1), la luminosità azzurra non si mantiene sempre colla stessa intensità, ma dopo un certo tempo, 4 a 5 minuti, e più presto nei tubi più larghi (2), sbiadisce gradualmente e si riduce praticamente a nulla. Se non che un esame più attento mostra che il vapore di zolfo va man mano diffondendosi e condensandosi sulle parti più fredde, e la scomparsa della luce sarebbe quindi semplicemente dovuta alla scomparsa del vapore di zolfo, il quale, purchè sia mantenuto a una temperatura abbastanza elevata, è invece capace di emetter luce per un tempo indefinito.

E questa interpretazione viene confermata e posta fuor di dubbio dalle seguenti osservazioni: 1°) si sono osservati casi in cui il vapore di zolfo negli strati superiori brucia lentamente al contatto dell'aria, che ha scarso accesso nella provetta, garantendo così dall'ossigeno gli strati inferiori, eppure la luminosità ha luogo ugualmente; 2°) si è introdotta appositamente aria in mezzo ai vapori caldissimi di zolfo, e si è verificato che reagiscono istantaneamente, con lieve esplosione (invece la luminosità azzurra dei vapori soprariscaldati dura, come notammo, per qualche minuto); 3°) la luminosità si manifesta anche in ambiente di $SO_2$ e, sebbene più debole, in presenza di $CO_2$ e di $H_2$ (per realizzare questo ultimo caso si manteneva una lenta corrente di $H_2S$ in una provetta di quarzo riscaldata alla soffieria ossidrica); 4°) finalmente, ultimo e definitivo argomento, abbracciando colla fiamma di una grande lampada Teclu la pancia di un palloncino codato di quarzo contenente dello zolfo fuso, potevamo realizzare una corrente di vapore di zolfo puro nel tubo laterale, che pure mostrava la solita luminosità per riscaldamento delle pareti.

Stabilita così la capacità che ha il vapore di zolfo di emetter luce a temperatura poco inferiore ai 1400°, l'altra questione da porsi era relativa alla natura spettrale della luce stessa. Noi ne abbiamo operata la decomposizione mediante un mediocre spettroscopio a un prisma, la cui dispersione è appena sufficiente per scindere la luce gialla del sodio: ma non ci è stato possibile osservare bande luminose nè discontinuità qualsiasi nello spettro; la riproduzione fotografica accennerebbe invece alla presenza di bande assai larghe, ma ben poco distinte. La continuità, completa o quasi, dello spettro di emissione dello zolfo in queste condizioni, sta probabilmente in relazione

(1) Il riscaldamento di questi tubi di quarzo era necessariamente unilaterale e limitato, sia per le piccole dimensioni della fiamma di una soffieria a gas alimentata con ossigeno, sia anche per la sua elevatissima temperatura, a causa della quale una riunione di più fiamme, che pur potrebbe dare un riscaldamento più uniforme, in breve tempo deformerebbe o fonderebbe il tubo di quarzo.

(2) Il diametro dei nostri tubi varia fra 6 e 12 mm.

colla elevata densità del suo vapore: nè è da escludere che, operando a pressione ridotta, si ottengano risultati più netti, e bande distinte. Infatti per gli omologhi superiori, selenio e tellurio, la esistenza di uno spettro di emissione a bande è, come vedremo, interamente fuori di dubbio. Non pubblichiamo per ora le fotografie degli spettri ottenuti da questi e da gli altri elementi, poichè le bande, tranne forse nel caso del selenio, sono così poco distinte, che la riproduzione fotomeccanica non potrebbe mai darne una idea soddisfacente.

L'emissione di una luce azzurrastra (nel suo effetto complessivo) è un fenomeno ordinario per lo zolfo: basta ricordarne la nota fiamma; anche il capillare di un tubo Geissler, contenente zolfo, sottoposto alle scariche di un rocchetto di induzione, senza capacità, si illumina, secondo il Salet, di un azzurro delicato (1).

In questo caso peraltro lo spettro della luce emessa è discontinuo, e consta di numerose bande; ma è notevole che, secondo il Salet stesso, la luce dello zolfo che brucia insieme coll'idrogeno, la quale, raffreddando artificialmente la fiamma, è di un azzurro intenso e dà uno spettro a bande, lasciandone liberamente salire la temperatura diviene assai più debole e a spettro continuo.

Nelle nostre condizioni si arriva a fare emettere allo zolfo elementare una luce abbastanza intensa, ma lo spettro ne rimane tuttavia continuo.

In seguito a queste osservazioni ci si è presentata ovvia la questione di esaminare se altri elementi erano capaci di emettere luce qualora riscaldati alle massime temperature ottenibili entro provette in quarzo.

Abbiamo così esaminato selenio, tellurio, fosforo, arsenico, antimonio: basandoci sugli accertamenti fatti nel caso dello zolfo, non abbiamo creduto necessario ricorrere a dispositivi speciali per stabilire la causa solamente termica della loro radiazione, ma ci siamo contentati di gassificarli in provette di quarzo, nella cui parte superiore era mantenuta una lenta corrente di $CO_2$ che sfuggiva attraverso la bocca della provetta ostruita quasi interamente da filamenti di asbesto, in modo da escludere sicuramente l'accesso dell'aria entro la provetta, nella cui parte inferiore si andava accumulando indisturbato il vapore del metalloide. Naturalmente, a causa di quella distillazione verso le parti fredde cui si è accennato nel caso dello zolfo, occorre, qualora si facciano osservazioni di una certa durata, « rifornire » ogni tanto il vapore incandescente provocando, con un breve riscaldamento al dardo ossidrico, la volatilizzazione del metalloide ricondensatosi. Mantenere questo in ebollizione continuata è poco pratico, e non sarebbe neppure consigliabile, perchè il continuo rinnovarsi dei vapori non permetterebbe loro di raggiun-

(1) Ann. Chim. et Phys., (4), *28*, 38.

gere la massima temperatura. Abbiamo detto che un riscaldamento uniforme dei tubi di quarzo alla soffieria ossidrica non è praticamente realizzabile; e per evitare quindi che la emissione luminosa delle parti più calde venisse alterata dall'assorbimento attraverso gli strati più freddi, si aveva cura di mantenere costantemente alla massima temperatura la parte della provetta rivolta verso lo spettroscopio. Sulla fenditura di questo veniva poi proiettata, mediante una lente di corto fuoco, una immagine reale della provetta incandescente, e quando si prendeva la fotografia dello spettro, al posto della provetta si poneva poi la porzione capillare di un tubo Geissler contenente argo od elio, le cui righe si venivano così a riprodurre sulla medesima regione della lastra, e in modo da permettere la misura diretta delle lunghezze di onda delle bande di emissione: questa ultima determinazione, per mancanza momentanea di apparecchi, non si è ancora fatta.

Ecco i risultati ottenuti. Il selenio, che riscaldato oltre il punto di ebollizione fornisce, come è noto, un vapore giallo, per aumento successivo della temperatura acquista una luminosità rossastra che va divenendo sempre più intensa, sinchè, verso il punto di rammollimento del quarzo, è una luce quasi bianca, di tono un po' giallastro, e di splendore abbagliante. Allo spettroscopio si hanno bande numerose e ben definite, sfumate verso il rosso.

Fenomeni analoghi presenta il tellurio. Il suo vapore, dapprima giallo, va assumendo, col salire della temperatura, una apparenza verdastra, dovuta al manifestarsi di una luce azzurrina la cui intensità va sempre crescendo, sino ad essere abbagliante alla temperatura di rammollimento del quarzo. Il suo spettro mostra pure bande assai più numerose di quello del selenio, e pure sfumate verso il rosso, che non spiccano molto sul fondo luminoso.

Risultati meno vistosi sono forniti dal fosforo e dall'arsenico. Anche alla massima temperatura, il loro vapore è quasi oscuro, essendo un poco più intensa la luminosità biancastra dovuta all'arsenico, nè è stato possibile riconoscere discontinuità o bande nello spettro debolissimo che essi forniscono. Oscuro pure è apparso il vapore del mercurio.

Invece l'antimonio mostra nel suo spettro di emissione verso 1400°, che è quasi continuo, bande più risplendenti, la cui esistenza, sebbene difficili ad osservare sul fondo luminoso, è stata però posta fuori di dubbio. Con questo elemento è pressochè raggiunto il limite della volatilizzabilità in tubi di quarzo alla pressione atmosferica, e per osservarne lo spettro occorreva limitare le osservazioni alla regione immediatamente soprastante al metallo fuso.

All'esposizione dei nostri risultati sperimentali non abbiamo molte considerazioni teoriche da aggiungere. La possibilità di una emissione puramente termica di spettri di bande da parte dei corpi allo stato aeriforme, che fino a non molto tempo fa era oggetto di discussione, è stata in questi ultimi anni posta fuor di dubbio per più di un caso, talchè le nostre esperienze, se

portano un contributo di nuovi fatti, non vi forniscono però argomenti nuovi. Ma non è privo d'importanza l'accertamento che in nessuno dei casi da noi osservati, compreso quello del vapore di mercurio, si è mai manifestato uno spettro di righe. Ciò proverebbe che: o lo spettro di righe non è di temperatura, o per lo meno che esso corrisponde a una temperatura più alta di quella cui spetta l'emissione di bande; questioni entrambi sulle quali una risoluzione definitiva non è ancora trovata. Dal paragone peraltro fra S, Se, Te, e P, As, Sb, sembrerebbe risultare che si ottengono più facilmente spettri a bande, e, in ogni caso, luminosità maggiore cogli elementi a peso atomico più elevato.

Recentemente il Fredenhagen (1) ha sostenuto che gli spettri discontinui dei vapori sono dovuti alle polimerizzazioni o depolimerizzazioni che han luogo durante le variazioni di temperatura, mentre in ambienti a temperatura assolutamente uniforme non si avrebbero che spettri continui. La base sperimentale di queste affermazioni è stata dimostrata falsa dal Reinganum, il quale pur tuttavia ammette che, anche in ambiente isotermo, le variazioni nella complessità molecolare che, secondo la teoria cinetica dei gas, devono continuamente aver luogo, possano avere una certa importanza causale nella emissione luminosa. Senza voler prender parte nella questione, noi notiamo che, in ogni caso, i fenomeni di dissociazione variabile non sono sufficienti per sè a determinare la radiazione discontinua, poichè nei nostri tubi di quarzo, ove la temperatura subisce forti sbalzi da punto a punto, lo zolfo, il fosforo, l'arsenico, elementi a molecole poliatomiche e dissociabili, almeno a pressione ordinaria non sembrano dare che spettri continui, o solo con deboli accenni di bande più luminose.

Chimica. — *Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia* (2). Nota del Socio R. Nasini e di M. G. Levi.

Il prof. Engler (3) trovò che i gas contenuti in un'acqua termale dell'isola d'Ischia erano i più radioattivi conosciuti: la loro radioattività sarebbe circa il doppio di quella dei gas di Bad Gastein, che sino a questi studî dell'Engler si considerarono come i più radioattivi. Infatti nelle misure dell'Engler, che si riferiscono ad acque esaminate col suo fontactoscopio, si avrebbe per un litro d'acqua:

| | $i \times 10^3$ |
|---|---|
| Acqua della sorgente dell'isola d'Ischia (Lacco Ameno). . . | 372 |
| Id. della Grabenbäckerquelle di Bad Gastein . . . . . | 149 |

(1) Phys. Zeits., *8*, 1907, pp. 89-91.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa,

(3) Engler, Chemiker Zeitung, 1906, pag. 756. Il lavoro è poi comparso in altri giornali scientifici.

L'Engler riferisce inoltre che quest'acqua esce da tufi trachitici e che vi sono diverse sorgenti, delle quali solamente una, assai piccola, possiede questa enorme radioattività. Anche una sorgente che viene dalla miniera di pechblenda di Joachimstahl non ha che una radioattività di 185 espressa nelle solite unità. Ed aggiunge che questa radioattività l'acqua la perde molto rapidamente nel percorso e la perdita non sta in relazione col tempo, onde egli l'attribuisce ad altre cause. A noi sembra veramente che la causa principale debba essere questa, che l'emanazione, specialmente se l'acqua nel percorso viene ad essere sbattuta con aria, se ne va come fanno tutti i gas.

Noi, che da molto tempo ci occupiamo di ricerche di radioattività sui prodotti naturali italiani, abbiamo tentato di studiare quell'acqua interessante e quei gas; ma non c'è stato possibile di avere il materiale necessario per il rifiuto costante di concederlo oppostoci non sappiamo bene se dal proprietario, o dal direttore dello stabilimento di Lacco Ameno. Ognuno a casa sua è padrone di fare quello gli pare e piace, e quindi non abbiamo nulla a dire in proposito; ma segnaliamo il fatto agli investigatori italiani, aggiungendo che certo non si procede così fuori d'Italia, e i gas di Bad Gastein stanno a disposizione di chi li vuole e sono inviati ben condizionati a coloro che desiderano di esaminarli, e per un certo tempo costituirono un cespite d'entrata per i proprietarî o concessionarî dell'acqua.

Stante la grande radioattività della sorgente, e vista l'impossibilità di studiarla, ci parve utile un esame delle rocce ad essa più vicine, nella speranza di trovarne qualcuna fortemente radioattiva. Il prof. V. R. Matteucci, direttore dell'Osservatorio vesuviano, e il prof. Tullio Costa, dell'Istituto tecnico di Napoli, ebbero la cortesia di inviarci una collezione di rocce e di altri prodotti da loro stessi prelevati, affinchè potessimo eseguire questi studî.

Le misure di radioattività vennero eseguite col solito apparecchio da noi adoperato in altre ricerche, cioè con un elettroscopio a campana, quale fu usato dall'Elster e dal Geitel, la cui capacità elettrica era di 14,5 cm.; le dimensioni della campana erano di cm. 18 × 34.

Nella qui unita tabella le indicazioni relative ai materiali sono quelle forniteci dai professori Matteucci e Costa: nella 3ª colonna sono riportati i valori della dispersione in Volts per ora, prodotti da gr. 125 di sostanza finamente polverizzata e secca; nell'ultima colonna, i valori in Ampères della corrente di saturazione.

In generale non si hanno valori molto grandi per le radioattività, e, salvo per il campione n. 12, l'ordine di grandezza della radioattività non si discosta molto da quello di alcune pozzolane romane, ed è inferiore a quello di altri prodotti da noi esaminati. Onde non si può dire che vi sia una relazione tra la forte radioattività dell'acqua di Lacco Ameno e quella delle

rocce circostanti da noi esaminate. L'acqua si carica di emanazione acquistandola da strati più profondi e di più grande radioattività, o anche circostanze speciali possono favorire l'assorbimento dell'emanazione e la sua concentrazione, ancorchè essa provenga da rocce non potentemente radioattive. Nè questo fatto presenta nulla che possa sorprendere: i gas dei soffioni boraciferi della Toscana sono molto radioattivi, e pure escono da terreni e rocce che anche alla profondità di qualche centinaio di metri non sono costituiti da materiali radioattivi. Bene inteso che questo nostro studio non è che una ricerca preliminare e di orientazione, e non escludiamo che, estendendo le ricerche, non si possano trovare nell'isola d'Ischia materiali molto più radioattivi, specie nei prodotti di trasformazione, come tufi non compatti ecc. ecc.

MATERIALI DELL'ISOLA D'ISCHIA.

| N. | INDICAZIONI | Dispersione in Volt-ora | Intensità di corrente in Ampères |
|---|---|---|---|
| 1 | Efflorescenze saline (sorgente del Gurgitello) . | inattivo | — |
| 2 | Deposito delle acque della sorgente del Gurgitello | » | — |
| 3 | Tufo compatto caratteristico di monte Epomeo (località Fango) . . . . . | 10.9 | $48.8 \times 10^{-15}$ |
| 4 | Id. id. con parete esposta alle intemperie (Casamonte) . . . . . | 11.7 | $52.3 \times 10^{-15}$ |
| 5 | Id. id. preso a 20 cm. di profondità (Casamonte) | 7.7 | $34.4 \times 10^{-15}$ |
| 6 | Pomici con avanzata cristallizzazione nei tufi friabili sotto le stufe di S. Lorenzo . . | 7.1 | $31.8 \times 10^{-15}$ |
| 7 | Pomici dei tufi friabili sotto le stufe di S. Lorenzo | 3.9 | $17.4 \times 10^{-15}$ |
| 8 | Pomice parzialmente alterata sotto le stufe di S. Lorenzo . . . . . | 41.3 | $184 \times 10^{-15}$ |
| 9 | Blocco trachitico nel tufo sotto le stufe di S. Lorenzo . . . . . | 25.1 | $112 \times 10^{-15}$ |
| 10 | Prodotto di decomposizione sotto le stufe di S. Lorenzo . . . . . | 33.6 | $150 \times 10^{-15}$ |
| 11 | Id. id. (altro campione) . . . . . | 27.7 | $124 \times 10^{-15}$ |
| 12 | Trachite esposta alle esalazioni delle stufe di S. Lorenzo . . . . . | 125 | $560 \times 10^{-15}$ |
| 13 | Id. id. (estratta alla temperatara di circa 40°) . | 64 | $286 \times 10^{-15}$ |
| 14 | Trachite di Monte di Vico - presso punta del Lacco . . . . . | 35.5 | $158 \times 10^{-15}$ |
| 15 | Id. id. (altro campione) . . . . . | 38.5 | $172 \times 10^{-15}$ |
| 16 | Pomici nel tufo friabile - presso le terme della regina Isabella . . . . . | 4.2 | $18.4 \times 10^{-15}$ |
| 17 | Tufo friabile con piccole pomici (strati soprastanti alla trachite di Monte Vico) presso il cimitero di Lacco Ameno . . . . . | 6.3 | $28.2 \times 10^{-15}$ |
| 18 | Trachite dell'Arso (eruzione del 1301) . . | 1.2 | $5.4 \times 10^{-15}$ |

Chimica. — *Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (aprile 1906)* (1). Nota del Socio R. Nasini e di M. G. Levi.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti nel 1906 (2) noi studiammo sommariamente la radioattività di alcuni materiali vulcanici della grande eruzione vesuviana del 1906, materiali a noi inviati dal prof. V. R. Matteucci, direttore dell'Osservatorio vesuviano. Noi trovammo — d'accordo con altri esperimentatori, che pure si occuparono di indagini sui prodotti di quell'eruzione — che la radioattività in genere era assai piccola, e mettemmo poi in rilievo un fatto che ci sembrò importante « che cioè mentre erano più o meno radioattivi i lapilli e le ceneri, le lave invece o non erano affatto radioattive, nel senso che all'apparecchio dell'Elster e del Geitel davano valori identici a quelli dell'aria, oppure mostravano radiottività tanto piccola da non essere misurabile ». Esaminammo anche lave di precedenti eruzioni e trovammo che erano tutte radioattive e concludemmo non esservi dubbio che c'era differenza di comportamento tra le lave e le sabbie e i lapilli, che, come è noto, si ritengono materiali lavici di eruzioni precedenti; e che i prodotti anche lavici delle eruzioni precedenti manifestano un'attività maggiore. Singolarmente attivi trovammo dei tufi: fatto questo di indole assai generale, come esporremo in altra Memoria. Quanto alle spiegazioni che si potevano dare del fatto, noi così ci esprimemmo: « La più semplice spiegazione è che le lave attuali, esaminate alla distanza di pochi mesi da che erano state eruttate, non mostrassero attività perchè da poco tempo erano passate dallo stato solido a quello liquido; ed è noto che perdita o diminuzione di radioattività si ha per i materiali radioattivi quando si fondono o si disciolgono in un solvente. Soltanto, nel caso della lava, la radioattività non sarebbe ripresa che molto lentamente ». E ci proponemmo di esaminare di tanto in tanto i nostri prodotti per vedere se ci fosse aumento di radioattività. Il Becker veramente fece delle osservazioni comparative (3) e ne concluse che la radiottività di questi prodotti non variava col tempo; ma si trattava di intervalli di pochi giorni.

(1) Lavoro eseguito nell'istituto di chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) R. Nasini e M. G. Levi. *Radioattività di alcuni prodotti vulcanici dell'ultima eruzione del Vesuvio (aprile 1906) e confronto con quella di materiali più antichi;* Rend. Lincei, vol. XV, 2° sem., anno 1906.

(3) Becker. *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches.* Ann. der Physik, 4° Folge, Bd. 20, pag. 634. Anno 1906.

Alla distanza di più di due anni noi abbiamo fatto nuove osservazioni sugli stessi materiali, conservati con tutte le cure e tenuti isolati perchè non avvenissero infezioni radioattive: per ora ci siamo limitati all'esame di quei prodotti che alle nostre prime indagini risultarono inattivi.

Le misure furono fatte nel solito modo, cioè con un elettroscopio a campana, quale fu usato dall'Elster e dal Geitel, e la cui capacità elettrica era di 14.5 cm.; le dimensioni della campana erano di cm. $18 \times 34$. Nella 5ª colonna della tabella sono riportati i valori della dispersione in Volt per ora prodotti da 125 gr. di sostanza finamente polverizzata e secca; nell'ultima colonna i valori in Ampères dell'intensità di corrente di saturazione, valori che si possono calcolare dai primi, conoscendo la capacità dell'apparecchio.

Noi chiamammo inattivi i prodotti che per 125 grammi ci avevano data una dispersione inferiore a 1 volt per ora, e pei quali quindi $i < 4.47 \times 10^{-15}$, ossia si aveva una dispersione minore di quella misurata dal Becker per la lava meno attiva da lui esaminata.

Materiali del Vesuvio trovati inattivi al primo esame

| N. | Indicazioni generali | Data del I esame | Data del II esame | Dispersione in Volt-ora | Intensità di corrente in Amp. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Blocco rigettato dal cratere (monocristallino, metamorfico, simile a quelli del Monte Somma) . . . . . | Giugno 1906 | Agosto 1908 | 2.7 | $12 \times 10^{-15}$ |
| 2 | Scoria compatta di lava coeva gettata dal cratere . . | » | » | inattivo | — |
| 3 | Blocco gettato dal cratere di lava coeva con differenziazioni costituzionali e vetrose | » | » | » | — |
| 4 | Id. id. con differenziazioni vetrose . . . . . | » | » | 1.8 | $8 \times 10^{-15}$ |
| 5 | Id. id. con anfibolo nelle cavità | » | » | 2.6 | $11.6 \times 10^{-15}$ |
| 6 | Masso di vecchia lava cristallina rigettata dal cratere . | » | » | 3,5 | $15.7 \times 10^{-15}$ |

Non vi ha dubbio che la maggior parte di quei minerali che si erano mostrati inattivi all'esame fatto nel giugno 1906 si sono ora palesati attivi, e la loro attività è dell'ordine di quella di altri prodotti vesuviani sia di recenti, sia di antiche eruzioni. La spiegazione più ovvia del fatto resta sempre quella da noi avanzata, per quanto anch'essa offra delle difficoltà; ma altre spiegazioni più seducenti potrebbero invocarsi che starebbero in relazione, come dicemmo nella Nota precedente, colle ipotesi così spesso formulate, in questi ultimi tempi, della trasformazione o ripristinazione delle sostanze radioattive.

È per questo che noi di tempo in tempo rifaremo l'esame dei nostri materiali per stabilire se la radioattività raggiungerà un certo limite, al di là del quale non vi saranno ulteriori cambiamenti, oppure se essa crescerà, sia pure in modo molto lento, ma progressivo, col tempo.

E non abbiamo perso la speranza di poter fare uno studio completo, coll'aiuto del prof. V. R. Matteucci, sulla radioattività dei prodotti vesuviani in relazione colla loro composizione chimica e colla loro età.

Cristallografia. — *Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia.* Nota del Corrispondente C. Viola.

Nel Museo Mineralogico della R. Università di Parma esiste un esemplare analogo a quelli bellissimi del San Gottardo e del Vallese, portante una dicitura strana: *titanio ossidato, rutilo di colore rosso-bruno, cristallizzato alla superficie del ferro specolare* (*Eisenglanz*) *di Stromboli.*

La scrittura nitida è quella del Guidotti, e l'etichetta n. 4909, come il catalogo, corrisponde esattamente all'esemplare.

Ognuno può immaginare che questo esemplare, stante la località indicata, dovea interessarmi. Incominciai lo studio con le misure e i confronti che si rilevano dalla letteratura, indi visitai varie collezioni estere e nazionali. Raccolsi così tanti dati, cercai di legare i varî fenomeni fra di loro; il materiale infine divenne abbastanza copioso, così che mi sembrava utile ordinarlo per una pubblicazione; donde l'origine di qnesta Nota.

Eliminai innanzi tutto il primo dubbio, cioè, che invece di rutilo, potesse essere olivina. La durezza e l'inattaccabilità nell'acido cloridrico, dopo lunga digestione, esclusero quest'ultima.

All'incontro, il dubbio che non si tratti di ematite con rutilo dello Stromboli diviene certezza, malgrado il nome autorevole del Guidotti, che fu scrupoloso ed esatto collezionista.

A negare la località indicata nel catalogo Guidotti, sta l'autorità dello Strüver. Questi, nel suo lavoro sulla ematite di Stromboli (1), dà il risultato di migliaia d'osservazioni, che perciò ha un grande grado di fiducia. Secondo Strüver, le combinazioni nell'ematite di Stromboli sono:

$$\{111\},\{100\};\{111\},\{100\},\{10\bar{1}\};\{111\},\{100\},\{110\};$$
$$\{111\},\{100\},\{10\bar{1}\},\{110\}.$$

Come vedremo in seguito, l'ematite in questione dà le forme principali $\{111\},\{100\},\{1\bar{1}1\}$ e $\{3\bar{1}1\}$ e secondariamente $\{\bar{2}11\},\{\bar{3}11\},\{\bar{5}31\}$ e $\{\bar{3}21\}$.

(1) G. Strüver, *Ematite di Stromboli.* R. Accademia d. Lincei, Mem. Cl. sc. fis., 1889, 153; Rivista di Panebianco, VII, 21.

E inoltre la combinazione dell'esemplare esistente nel museo di Parma non corrisponde nemmeno ai cristalli di ematite osservati nelle regioni vulcaniche. La forma $\{1\bar{1}1\}$ non apparisce nelle regioni vulcaniche italiane, ed è stata osservata in due sole regioni estere; e a parte lo sviluppo regolare e uniforme delle forme sopra citate che si può cercare invano nell'ematite vulcanica, in questa non apparisce mai il prisma esagonale $\{\bar{2}11\}$, mentre è frequentissimo il prisma $\{\bar{1}10\}$ (1).

Qualche debole analogia coll'ematite Guidotti si potrebbe trovare nella Memoria del vom Rath (2) relativa all'ematite di Stromboli; il quale riferisce a un geminato di ematite le combinazioni $\{31\bar{1}\}$, $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{33\bar{2}\}$, $\{21\bar{1}\}$, $\{332\}$. Ma dalle parole stesse dello Strüver si può concludere che il vom Rath è caduto probabilmente in un equivoco.

Osservando attentamente il campione del museo di Parma, viene alla mente l'ematite di Val Piora o d'altre regioni dell'Adula (Cavradi, Tavetsch ecc.) con i bellissimi cristalli di rutilo impiantati sopra $\{111\}$ dell'ematite; e a questo confronto ho ricorso seguendo anche il consiglio dello Strüver.

La combinazione principale dell'ematite di Cavradi è $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{3\bar{1}1\}$ con sviluppo tavolare abbastanza spesso; la fig. 1 tav. II *bis* del vom Rath (3) pare riproduca l'ematite del museo di Parma, con la sola differenza che in questa l'isosceloedro $\{3\bar{1}1\}$ è sviluppato come il romboedro $\{1\bar{1}1\}$ ed è poco sviluppato il romboedro $\{110\}$, all'opposto che nell'ematite di Cavradi. Anche Lévy (4) e Dufrenoy (5) riportano una figura tipica dell'ematite di Cavradi della collezione Heuland, il primo sotto il titolo di Caravatti e il secondo di Caravalti nei Grigioni, la quale per ciò che riguarda le forme principali e più probabili potrebbe dare l'effige della nostra.

Anche nella figura idealizzata del Haidinger (6), le due forme $P = \{100\}$ e $b = \{110\}$ stanno press'a poco in equilibrio e prevalgono notevolmente sull'isosceloedro $\{3\bar{1}1\}$. Ma con tutte queste piccole differenze salta all'occhio la grande analogia fra l'ematite Guidotti e quella di Cavradi, tanto più che questa località ha dato cristalli di ematite abbastanza diversi dalla figura tipica, come dimostra la fig. 2, tav. II *bis* del vol Rath (7). In quanto alle

(1) A. Arzruni, *Vergleichende Beobachtungen an künstlichen und natürlichen Mineralien*. Zeitsch. f. Krystall. *18*, 44.

(2) G. vom Rath, Miner. Mitt. Poggend. Ann., 1866, *128*, 430.

(3) G. vom Rath, *Geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellgebiete des Rheins*. Zeitsch. d. geol. Gesellsch., 1862, *14*, 369, 411.

(4) Lévy, Coll. Heuland, 1837, *3*, 340.

(5) A. Dufrenoy, *Traité de Mineralogie*, 1856, II, 571, fig. 104, tav. 69.

(6) W. Haidinger, *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*, 1850, 281, fig. 457.

(7) G. vom Rath, l. c., 414.

forme secondarie e poco sviluppate nell'ematite del museo di Parma, differenti da quelle osservate nell'ematite di Cavradi, ciò ha poco peso in un giudizio di confronto. Altre località non entrano in conto (1); le Eisenrosen del Tavetsch e di altre località dell'Adula sono cristalli tavolari e relativamente sottili ed aggruppati a guisa di rose; e così ancora l'ematite di Val Piora (2).

Una seconda e importante analogia tra il nostro esemplare e l'ematite di Cavradi ci dànno sorprendentemente i cristalli di rutilo sparsi sulla base dell'ematite.

Il loro vario sviluppo, il loro colore e la loro trasparenza, la lucentezza e l'opacità di alcune faccie (3) sembrano in tutto caratteri identici dei cristalli di rutilo sparsi e incastrati per metà nell'ematite Guidotti.

Nelle pagine che seguono descriverò l'ematite e i cristalli di rutilo, darò gli angoli principali messi in paragone con i dati riportati da altri autori.

*Ematite.*

L'ematite della collezione Guidotti è tavolare di notevole spessore; oltre la base }111{ che predomina, vi sono sviluppate considerevolmente forme terminali.

Le faccie }111{ hanno striature parallele a }100{, formate da faccette parallele a }111{ e a romboedri inversi, molto più ottusi che il romboedro di Hessenberg }887{.

Le quali striature o sono a una e a due isolate, ovvero sono unite in guisa da formare sulle faccie }111{ figure di corrosione rialzate triangolari a gradinata. Normalmente o quasi normalmente a queste striature sono orientati con la loro zona principale [001] cristalli di rutilo incastrati sulla faccia (111) dell'ematite e aventi la loro faccia (100) comune con questa. I cristalli di rutilo sono trasparenti in colore rosso-bruno.

La qui annessa fig. 1 riproduce fedelmente questo cristallo-frammento di ematite della collezione Guidotti con incastrati per metà i cristalli di rutilo sulla base (111) dell'ematite.

Le faccie }111{ dell'ematite sono nitidamente speculari; le loro strie dànno luogo a tre figure luminose radiali e permettono perciò di determinare con precisione le tre zone $[0\bar{1}1]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$ e la posizione della faccia (111).

Altrettanto conviene osservare circa le faccie delle forme }100{, $\}1\bar{1}1\{$, $\}31\bar{1}\{$. Con minore precisione si può puntare nei riflessi prodotti dalle faccie appartenenti alle forme }110{, $\}\bar{3}11\{$, $\}3\bar{2}\bar{1}\{$ e $\}\bar{5}13\{$. Nondimeno, malgrado

(1) H. Bücking, *Krystallographische Studien am Eisenglanz und Titaneisen vom Binnental.* Zeit. f. Kryst. I. 562; II. 416.

(2) G. vom Rath, l. c.

(3) G. vom Rath, l. c., fig. 2, tav. II *bis*

che queste ultime forme siano poco sviluppate, esse sono lucenti e dànno buoni angoli di posizione, come si deduce dal quadro qui sotto riportato.

L'isosceloedro $\{\bar{1}31\}$ potè essere stabilito con le faccie $(\bar{1}13)$, $(\bar{3}\bar{1}1)$, $(\bar{1}31)$ e $(13\bar{1})$, il cui angolo con la base (111) oscilla fra

$$51°,13' \text{ e } 61°,21' \text{; media } 61°,16'.$$

Esso presenta faccie ora molto sviluppate, come $(\bar{1}13)$ e $(\bar{3}\bar{1}1)$, ora rudimentali, come $(\bar{1}31)$, ma sempre lucenti, e capaci di dare riflessi netti, come risulta dalla piccola variazione nell'angolo di posizione.

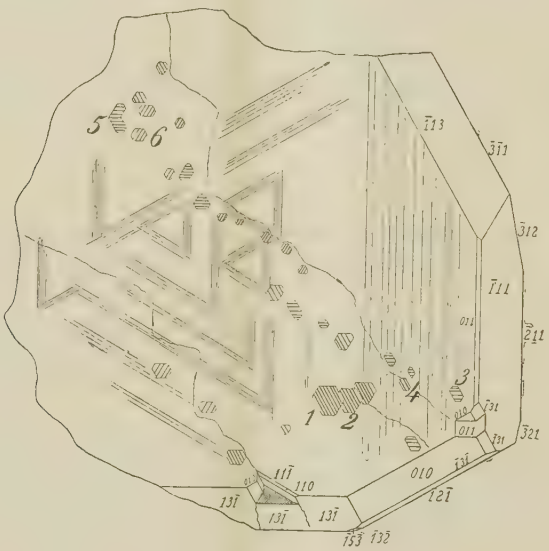



Fig. 1.

Il romboedro inverso $\{\bar{1}11\}$ è risultato dalla posizione delle faccie $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}1\bar{1}$ e $(11\bar{1})$, il cui angolo con (111) oscilla nei limiti

$$71°,18' \text{ e } 72°,22' \text{; media } 72°,0'.$$

Queste tre faccie sono bene sviluppate, ma poco speculari, sicchè il riflesso da esse prodotto non dà una figura unitaria; onde l'errore di posizione medio è di $\pm 21'\frac{1}{6}$.

Il romboedro fondamentale $\{100\}$ è rappresentato unicamente da due faccie $(\bar{1}00)$ e (010), i cui angoli con (111) sono:

$$180°\text{-}57°,55' \text{ e } 57°,58' \text{; media } 57°,56'\tfrac{1}{2}.$$

Queste due ultime faccie sono bene sviluppate e dànno nitidi riflessi, come del resto risulta dal piccolo errore di posizione.

Il romboedro inverso $\{110\}$ è pochissimo sviluppato, come si vede nella fig. 1, ed è determinato dalle faccie $(011), (\bar{1}0\bar{1})$ e $(110)$, il cui angolo con $(111)$ oscilla fra i limiti

$$37°,45' \text{ e } 39°,48'; \text{ media } 38°,34'\tfrac{2}{3}.$$

Le faccie di questo romboedro sono striate, e la loro posizione è abbastanza incerta.

Il romboedro diretto ottuso $\{\bar{3}11\}$ è appena accennato da listerelle, quali $(\bar{1}3\bar{1})$ e $(\bar{3}11)$, il cui angolo con $(111)$ è in media

$$81°,13'.$$

Il prisma diesagonale $\{\bar{3}21\}$ è risultato dalla posizione delle tre faccie $(\bar{3}12), (\bar{3}21)$ e $(\bar{1}3\bar{2})$, il cui angolo con $(\bar{2}11)$ e risp. $(\bar{1}2\bar{1})$ è

$$11° \text{ e } 10°,54'; \text{ media } 10°,57'.$$

Finalmente lo scalenoedro diretto $\{5\bar{3}\bar{1}\}$ è pure appena accennato da piccole faccette $(\bar{5}13), (\bar{5}31)$ e $(\bar{1}5\bar{3})$, la cui posizione è stata determinata con l'angolo che esse fanno con $(111)$, il quale varia nei limiti:

$$84°,53' \text{ e } 85°,02'; \text{ media } 84°,57'\tfrac{1}{2},$$

e mercè l'angolo orale rispetto a $(\bar{2}11)$ e risp. $(\bar{1}2\bar{1})$ che è di $h = 14°$.

Riassumendo queste medie e confrontandole con i dati di Strüver (1) e Koksharow (2), ecco che le forme dell'ematite Guidotti riescono sufficientemente individuate.

| | Medie | Strüver | Kokstarow |
|---|---|---|---|
| $(011):(111)$ | $38°,34'\frac{2}{3}$ | $38°, 7',35''$ | $38°,15'$ |
| $(100):(111)$ | $57\ ,56\ \frac{1}{2}$ | $57\ ,30,00$ | $57\ ,37$ |
| $(\bar{1}\bar{1}1):(111)$ | $72\ ,00$ | $72\ ,19,53\ \frac{1}{2}$ | $72\ ,24$ |
| $(\bar{1}31):(111)$ | $61\ ,16$ | $61\ ,06,49$ | $61\ ,13$ |
| $(3\bar{1}\bar{1}):(111)$ | $81\ ,13$ | $80\ ,57,02$ | $80\ ,59\ \frac{1}{2}$ |
| $(\bar{2}\bar{1}3):(\bar{1}01)$ | $19\ ,03$ | $19,06\ \frac{1}{2}$ calcolato | |
| $(\bar{3}\bar{1}5)$ $\varphi$ | $= 84°,53'$ | $84\ ,57,05$ | $84\ ,58,33$ |
| $(\bar{3}\bar{1}5)$ $h$ | $= 14°$ | $13\ ,53,55$ | $13\ ,53,55$ |

Da qui si deduce che il cristallo di ematite tavolare del museo di Parma ha la combinazione seguente con le forme sviluppate secondo l'ordine qui indicato:

$$\{111\}, \{100\}, \{1\bar{1}1\}, \{3\bar{1}1\}$$
$$\{2\bar{1}\bar{1}\}, \{3\bar{1}\bar{1}\}, \{5\bar{3}\bar{1}\}, \{3\bar{2}\bar{1}\} \ (3).$$

(1) G. Strüver, *Studi cristallografici intorno all'ematite di Traversella.* Atti Reale Accademia di Torino, 1872, vol. VII, 377-427.

(2) Dana, *Man. of Min.*, 1892, 214.

(3) $\{0001\}, \{0\bar{1}11\}, \{\bar{2}021\}, \{\bar{2}243\}, \{0\bar{1}10\}, \{0\bar{4}41\}, \{\bar{2}\bar{6}81\}, \{\bar{1}\bar{4}50\}$.

La ricostruzione del cristallo completo da questo frammento incontra naturalmente una certa difficoltà, e si può fare con qualche incertezza, poichè le faccie di una stessa forma sono molto diverse fra loro. Così la faccia ($\bar{1}31$) ha la proporzione come nelle ematiti di Cavradi, e la faccia ($13\bar{1}$) è sviluppata quanto (010). La fig. 2 può essere l'effigie del cristallo ricostruito, ma è qui ammessa solo per rappresentare un tentativo di ricostruzione.

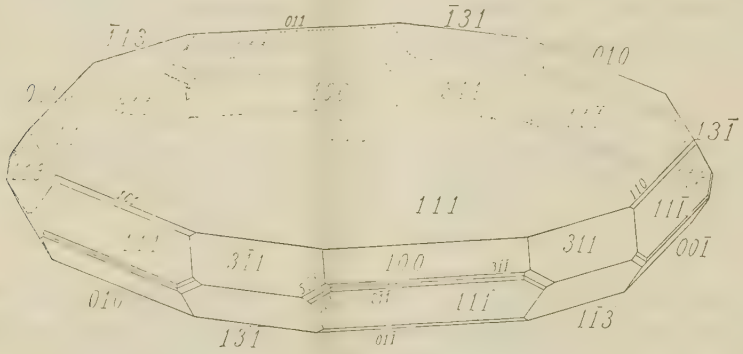



Fig. 2.

*Rutilo.*

I cristalli di rutilo impiantati sull'ematite sono trasparenti, di colore rosso-bruno, tozzi secondo l'asse quaternario e poggianti con una delle faccie $\{100\}$, diciamo con la faccia (100), sulla faccia (111) dell'ematite.

Le forme del rutilo sono qui indicate:

$$\{100\}, \{101\}, \{111\}, \{310\}.$$

Ma la figura dei cristalli assomiglia a quella di un cristallo dimetrico soprattutto per il fatto che solamente quattro delle faccie del prisma ditetragonale $\{310\}$ sono sviluppate, cioè $(3\bar{1}0)$, $(3\bar{1}0)$, $(\bar{3}10)$ e $(\bar{3}\bar{1}0)$; propriamente le due ultime sono nascoste nella massa dell'ematite.

Le forme $\{100\}$, $\{101\}$ e $\{111\}$ hanno faccie speculari e dànno buoni e nitidi riflessi. Le faccie della forma $\{111\}$ hanno due serie di striature, le une parallele a $[(101).(010)]$ o risp. $[(10\bar{1}).(010)]$, le altre parallele a $[(111).(011)]$ o risp. $[(1\bar{1}1).(0\bar{1}1)]$, essendo, come si è detto, la faccia (100) del rutilo parallela alla faccia (111) dell'ematite. A causa di queste due serie di strie, la posizione delle faccie $\{111\}$ riesce esattamente fissata.

Varî cristalli di rutilo sono stati considerati. Eccone gli angoli direttamente misurati e le medie:

| | limiti | | medie |
|---|---|---|---|
| $(100):(101) =$ | $57°,21 - 57,27$ | ; | $57°,25',30''$ |
| $(111):(1\bar{1}1) =$ | $65\ ,02 - 65,30$ | ; | $65\ ,16\ ,45$. |

La metà di quest'ultimo angolo è

$$\tfrac{1}{2}\{(111):(1\bar{1}1)\} = 32°,38',22'' = (111):(101).$$

Compensando l'errore contenuto in quest'angolo con quello contenuto nell'angolo (100):(101), si ottengono definitivamente i risultati seguenti, messi in confronto con quelli ottenuti dalle costanti di Miller (1) e Baumhauer (2):

| | Angoli misurati e compensati | secondo Miller | secondo Baumhauer |
|---|---|---|---|
| (100):(101) | 57°,23',34'' | 57°,12',44'' | 57°,13',25'' |
| (111):(101) | 32 ,36 ,26 | 32 ,47 ,16 | 32 ,46 ,35 |

Le due faccie (011) e (0$\bar{1}$1) essendo per metà incastrate nella massa dell'ematite, non diedero nitidi riflessi; ma la posizione loro potè essere determinata con sufficiente esattezza, mercè le strie sulle faccie }111{. Come si è detto, solamente due facce della forma }310{ sono visibili, (310) e (3$\bar{1}$0). Delle altre sei, due si suppone che esistano e si trovino nascoste nell'ematite ($\bar{3}$10) e ($\bar{3}\bar{1}$0), le quattro (130), (1$\bar{3}$0), ($\bar{1}$30) e ($\bar{1}\bar{3}$0) non esistono in nessun cristallo di rutilo.

Essendo opache le due faccie (310) e (3$\bar{1}$0) e oltre di ciò striate, dànno un riflesso sbiadito, che non ha potuto servire per individuarle. Ho dovuto perciò ricorrere all'angolo di due zone, di cui ora renderò conto.

Ho portato a tal fine la faccia (100) del rutilo, o, ciò che fa lo stesso, la faccia (111) dell'ematite normalmente all'asse ottico del cannocchiale del goniometro. Questa operazione è facilmente eseguibile o con l'autocollimazione, o, meglio, portando il polo della faccia (100) del rutilo nell'asse ottico del cannocchiale, determinando poscia l'angolo fra il collimatore e il cannocchiale, e in ultimo girando il cristallo della metà di quest'angolo nel senso dovuto. Dopo di ciò si osserva il cristallo di rutilo col cannocchiale ridotto in un microscopio, cioè abbassando la lente. In conseguenza si può portare dapprima la zona [100] indi la zona [1$\bar{3}$2] parallelamente a uno dei fili dell'oculare, e misurarne l'angolo. L'angolo che così viene misurato è quello apparente che formano le due zone [100] e [1$\bar{3}$2] quando si immaginino proiettate sulla faccia (100) del rutilo, che è il piano dei fili dell'oculare. Ora, quest'angolo è lo stesso che (023):(011), il quale, calcolato secondo la costante di Miller (3) $a:c = 1:0{,}644154$, è $9°,32'\frac{5}{6}$. Le misure dirette eseguite sopra diversi cristalli hanno dato in media 9°,45'. Si deve quindi concludere che

(1) Dana, *Man. of Miner*, 1892, pag. 237.

(2) H. Baumhauer, *Ueber den Rutil des Binnentals in Canton Wallis*. Comptes rendus d. 4. Congrès scient. intern. d. Cathol., 1897. Freibourg, 1898; Zeitsch. f. Krystall. *33*, 653.

(3) Dana, *Man. of Miner.*, 1892, 237.

le due faccie opache dei cristalli di rutilo non ad altra forma appartengono se non al prisma ditetragonale }310{.

Si noti che le faccie (310) e ($3\bar{1}0$) si trovano successivamente alternate con sviluppi paralleli di (100); con ciò la apparenza trimetrica dei cristalli

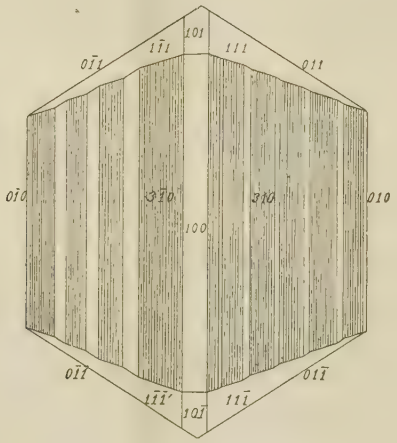



Fig. 3.

di rutilo, causata dal semisviluppo del prisma }310{, viene ancora accentuato dallo sviluppo alternativo di (310) e (100). Il rutilo ha per conseguenza la figura idealizzata nella fig. 3. Ma questa effige del cristallo di

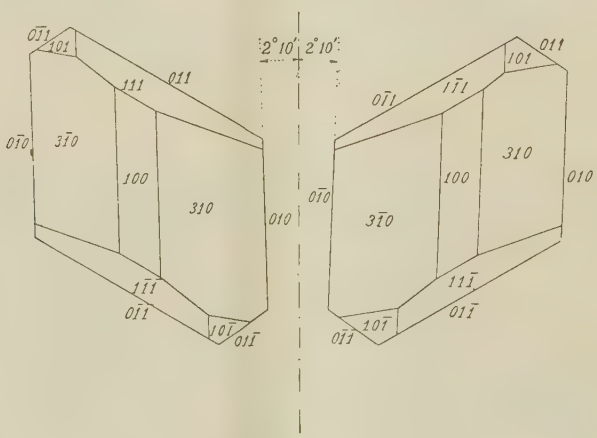



Fig. 4.

rutilo dà tutt'altro che un'idea di tutti i varî cristalli di rutilo sparsi sulla faccia (111) dell'ematite, poichè nemmeno tutte le otto faccie della bipiramide tetragonale unitaria }111{ sono egualmente sviluppate. Di regola se ne vedono due dominanti (111) e ($1\bar{1}\bar{1}$) ovvero ($1\bar{1}1$) e ($11\bar{1}$), e due rudimentali o affatto soppresse. Da qui il rutilo più che la figura di un cristallo

dimetrico o trimetrico, come di sopra è detto, acquista l'apparenza di un cristallo monoclino.

Nella fig. 4 sono rappresentati due di tali cristalli di rutilo allungati secondo le zone [011] e risp. [01$\bar{1}$], simmetricamente situati rispetto a una direzione principale dell'ematite che può essere l'asse di una delle tre zone $\{[11\bar{2}]\}$ (1).

In una prossima Nota mi propongo di sviluppare la regola, secondo la quale i cristalli di rutilo si trovano orientati sulla faccia (111) dell'ematite, e vedremo che se non è accettabile la legge di Breithaupt, non lo può essere nemmeno in tutto la legge di Baumhauer.

Cristallografia. — *Sull'associazione del rutilo con l'ematite.* Nota del Corrispondente C. Viola.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (2). Nota del Corrisp. Filippo Bottazzi e di Noè Scalinci.

III. — Imbibizione della lente cristallina in acqua e in vapore d'acqua.

In queste ricerche abbiamo voluto considerare la lente cristallina come un blocco d'idrogel organico, avente un certo grado d'imbibizione, e l'abbiamo trattata allo stesso modo che varî autori hanno trattato una lamina o un blocco di gelatina o di agar. Dobbiamo rilevare subito due cose: la prima è che, in condizioni fisiologiche, la lente è imbevuta non di acqua pura, ma di una soluzione complessa di elettroliti, probabilmente identica ai liquidi oculari; la seconda è che questo blocco d'idrogel è limitato normalmente da una capsula elastica, la quale, secondo le ricerche di Leber (3) e di altri, permette il passaggio non solo dell'acqua ma anche di una quantità di elettroliti e di cristalloidi non elettroliti, e pare anche, sebbene in minor grado, di colloidi.

(1) Graefe-Saemisch, Handbuch d. ges. Augenheilkunde. II. Aufl. I. Teil. II. Bd. Kap. IX, pp. 423-434. Leipzig, 1903.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(3) G. von Rath, l. c. Nella fig. 3, tav. II *bis*, sono rappresentati tanto cristalli di rutilo regolari, quanto cristalli assomiglianti alla nostra fig. 4.

Abbiamo indagato il processo di imbibizione della lente, con capsula e senza capsula, immersa in acqua e in soluzioni di cloruro sodico variamente concentrate, e il modo di comportarsi del cristallino, non immerso, bensì sospeso sopra gli stessi liquidi, in un piccolo spazio ermeticamente chiuso, saturo di vapor d'acqua, di tensione variabile a seconda della concentrazione della soluzione, alla temperatura costante di circa 38° C., o ad altre temperature, che saranno indicate.

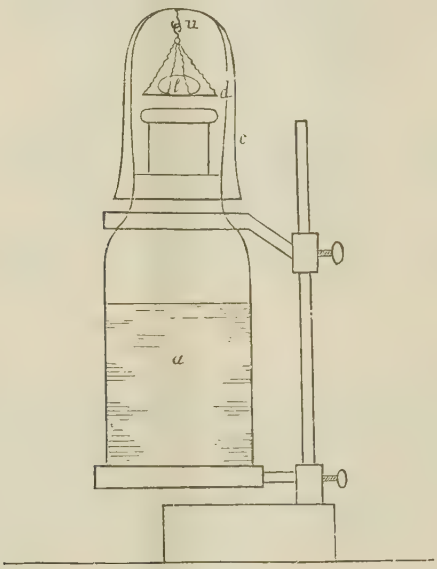



Fig. 1.

Le ricerche di « imbibizione in liquidi » erano fatte, immergendo la lente, adagiata sopra una spirale piatta di filo di platino, nel liquido in esame, e poi pesandola a intervalli noti, dopo averla portata via dal liquido sulla stessa spirale, che si prolungava perpendicolarmente in un filo di platino terminante in alto ad uncino, e asciugata mediante toccamenti successivi della faccia inferiore della spirale sopra carta da filtro rasata. Naturalmente, il cristallino era pesato prima dell'immersione, appena tolto dall'occhio del cane vivo, dopo essere stato nettato quanto era possibile dei brandelli di zonula che vi rimangono appiccati, e asciugato nel modo detto dianzi, per asportarne i liquidi oculari che inevitabilmente lo bagnano durante le manipolazioni di asportazione. Essendo noto il peso della spirale di platino, per sottrazione di questo dal peso totale, si aveva il peso della lente sola. Per le ricerche di « imbibizione in vapor d'acqua » di diversa tensione a una stessa temperatura, ci servì benissimo la boccia raffigurata nella pagina seguente (fig. 1),

chiusa da un tappo smerigliato a forma di cappuccio (*c*), sotto la volta del quale è fissato un uncino (*u*) di fil di platino, destinato a sostenere un piccolo disco (*d*) bucherellato di platino, trasformato in piattello di bilancia mediante due anse di fil di platino disposte a croce. Sul piattello era adagiata la lente (*l*), che rimaneva così sospesa press' a poco nel mezzo dello spazio soprastante al liquido (*a*), che era acqua o soluzione variamente concentrata di cloruro sodico. A intervalli noti, come per la lente immersa, la lente insieme col piattello era pesata, fino al decimo di milligrammo. In simili esperimenti è d'importanza capitale impedire assolutamente la distillazione del solvente sul corpo che dev'essere pesato, distillazione che avviene quando la temperatura non è eguale in tutti i punti del sistema. Tenendo la boccia in un termostato ad aria, non si riesce a impedire la distillazione: la superficie interna del cappuccio presenta sempre goccioline di acqua. Ciò praticamente non avviene se si tiene la boccia, chiusa ermeticamente, immersa in un grande termostato ad acqua di Ostwald, regolato alla temperatura costante di circa 38° C. Per metterci in condizioni eguali, tenemmo immerse nello stesso termostato le bocce che ci servivano per le ricerche di « imbibizione in liquidi ».

Naturalmente, molte cause d'errore erano inevitabili. Fra l'asportazione della lente e la prima pesata, passava un certo tempo, durante il quale la lente certamente perdeva acqua per evaporazione. A ogni pesata successiva (di mezz'ora in mezz'ora, o a intervalli maggiori), la lente col suo sostegno doveva essere messa fuori dalla boccia, e questa doveva essere per un momento tolta dal bagno e aperta. L'asciugamento della lente immersa non poteva essere assolutamente sempre di egual grado; ma avendo noi evitato, nel modo detto sopra, che la lente venisse direttamente a contatto della carta asciugante o di qualsiasi altro corpo, non poteva mai avvenire perdita di sostanza del cristallino o che vi rimanesse appiccicato qualche filamento della carta.

Abbiamo inoltre indagato il processo di disimbibizione della lente normale sospesa in un comune essicatore contenente $CaCl_2$ anidro, e di riimbibizione della stessa lente in acqua e in vapore d'acqua; ed altre cose, che saranno appresso riferite.

### *Imbibizione in acqua.*

I fenomeni visibili durante la imbibizione in acqua pura sono ben noti. La lente diventa un poco opalescente, più o meno a seconda dei casi; intanto si rigonfia e tende a raggiungere una forma globosa; poi si vede la capsula, sempre trasparentissima, distaccarsi dal corpo della lente, e nello spazio fra la capsula e la corticale accumularsi una quantità considerevole di liquido limpidissimo. In questo stato la lente, osservata per trasparenza, presenta i seguenti strati dalla periferia verso il centro: capsula, liquido, corticale opa-

lescente, nucleo trasparente. Basta pungere la capsula, per vedere che il liquido sottostante, ricco di facoproteina solubile come abbiamo detto, vien fuori a getto, tanta è la pressione sotto cui si trova.

Col rigonfiarsi della lente e col penetrare in essa di acqua va di pari passo il suo aumento di peso, il quale però è minore di quanto sarebbe, se a traverso la capsula non passasse una parte della facoproteina solubile che si trova sciolta nel liquido accumulato fra la capsula e la corticale, passaggio (filtrazione) che è agevolato dalla pressione che sullo stesso liquido esercita la capsula tesa.

Tab. I. — *Imbibizione della lente in acqua distillata.*

| | | Animali | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Coniglio | Coniglio | Cane |
| | | gr. | gr. | gr. |
| Peso della lente normale . | | 0,302 | 0,295 | 0,309 |
| Peso della lente dopo . . | 1/4 ore | — | — | 0,356 |
| » | 1/2 » | — | — | 0,382 |
| » | 3/4 » | — | — | 0,384 |
| » | 1 » | 0,426 | 0,429 | 0,391 |
| » | 2 » | 0,483 | 0,467 | 0,412 |
| » | 3 » | 0,503 | 0,524 | 0,420 |
| » | 4 » | 0,525 | 0,556 | 0,429 |
| » | 20 » | — | — | 0,473 |
| » | 21 » | — | — | 0,481 |
| » | 21 1/2 » | — | — | 0,483 |
| » | 23 » | — | — | 0,483 |
| » | 24 » | — | — | 0,489 |
| » | 25 » | — | — | 0,489 |
| » | 26 » | — | — | 0,493 |
| » | 27 » | — | — | 0,495 |
| Aumento percentuale del peso della lente. . . | | 73,84 | 88,47 | 60,2 |
| Aumento del contenuto in acqua della lente. . | | 0,223 | 0,261 | 0,186 |

Come si vede dalla tabella I, e meglio ancòra dalle curve della fig. 2, l'imbibizione procede con grande velocità dapprima, e poi sempre più lentamente. Non abbiamo raggiunto il massimo d'imbibizione nemmeno dopo 27 ore d'immersione.

La massima parte dell'aumento del peso viene raggiunta nelle prime 3-4 ore dalle lenti di coniglio, nella prima ora dalla lente di cane.

Notevole però è il fatto che, dopo 4 ore d'immersione, le lenti di coniglio avevano assunta molto maggior quantità d'acqua che la lente di cane. Può darsi che questa differenza dipenda, almeno in parte, dalla natura dell'animale e dalle condizioni della lente; ma noi incliniamo piuttosto a credere che essa sia principalmente in relazione colla grandezza (col peso) delle diverse lenti, e quindi coll'estensione della loro superficie, sapendosi che

quanto maggiore è la superficie in rapporto colla massa del corpo che si imbeve (lenti piccole, come quelle di coniglio), tanto più velocemente decorre il processo d'imbibizione. Infatti, delle due lenti dello stesso coniglio, quella che aveva minor peso e quindi relativamente maggior superficie, presentò un maggior aumento percentuale di peso (un assorbimento di maggior quantità di acqua), e anche la curva rispettiva, come si vede dalla fig. 2, presenta una più rapida ascensione.

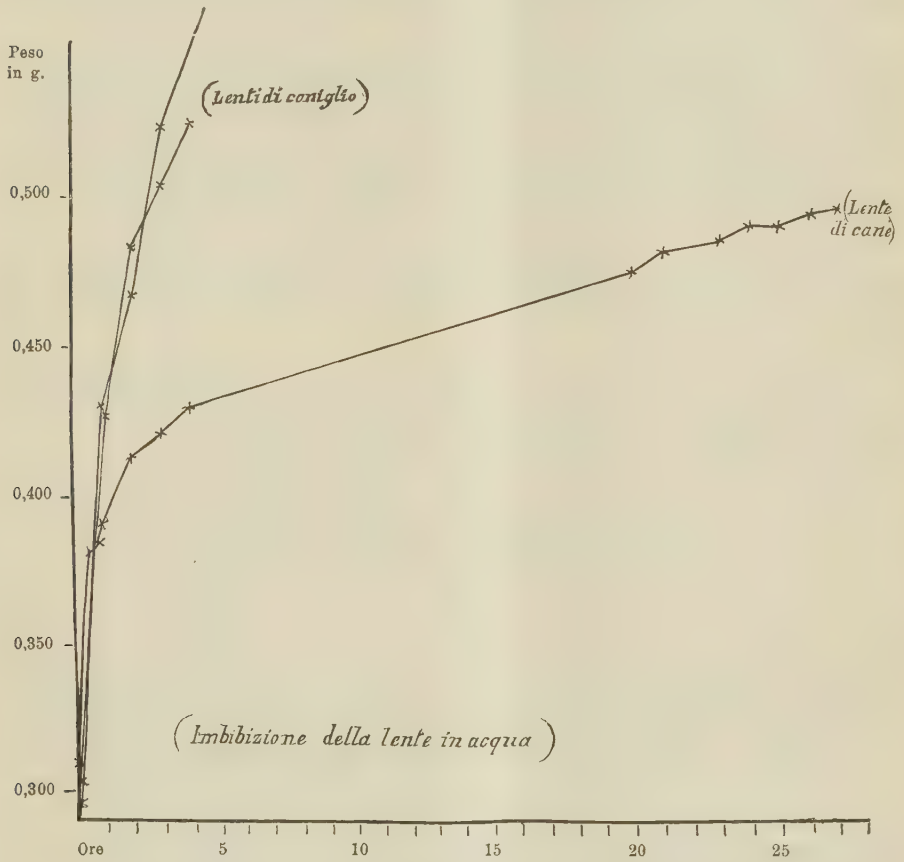



Fig. 2.

Qui si presenta un problema non facile a risolvere.

La penetrazione di acqua nella lente, che si rigonfia e aumenta di peso, è dovuta anche al processo d'imbibizione che si svolge in essa, non, come si crede ordinariamente, solo alla pressione osmotica della lente. Non esistendo equilibrio d'imbibizione fra la lente immersa e l'acqua, questa vi penetra, prima rapidamente, poi sempre più lentamente; la lente tende verso un massimo di imbibizione, che però non raggiunge, finchè la capsula rimane integra, ma che può raggiungere solo dopo la rottura di essa. Se la capsula

resistesse, un nuovo equilibrio sarebbe raggiunto, a un certo grado, inferiore al massimo d'imbibizione. Ma la forza elastica della lente finisce sempre per cedere alla pressione d'imbibizione, se l'immersione è sufficientemente lunga: così che quessto supposto equilibrio a capsula integra non è mai raggiunto dalla lente abbandonata a se stessa; la lente passa tuttavia per stati successivi, durante l'imbibizione in acqua, in corrispondenza dei quali il grado d'imbibizione dipende non solamente dalla pressione d'imbibizione, ma anche dalla tensione elastica della capsula.

Ma perchè a un certo momento l'acqua che penetra si accumula fra la capsula e la corticale? Nel processo d'imbibizione in acqua (come anche in soluzioni saline concentrate, ved. appresso), si possono distinguere due periodi: nel primo periodo l'acqua penetra nella lente e la imbeve e rigonfia uniformemente; nel secondo, continua a penetrare acqua, ma questa si accumula fra la lente e la capsula.

Siccome però un fenomeno analogo si osserva nella lente immersa in soluzioni saline molto concentrate, discuteremo il problema a proposito di queste.

Abbiamo poi voluto anche indagare come procede l'imbibizione in acqua di lenti scapsulate; e abbiamo fatto i seguenti esperimenti:

Tab. II. — *Imbibizione in acqua di lente scapsulata* (*di cane*).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peso della lente scapsulata normale | | | gr. 0,414 |
| Peso dopo | 1/2 | ore . . . . . | » 0,443 |
| » | 1 | » . . . . . | » 0,447 |
| » | 1 1/2 | » . . . . . | » 0,446 |
| » | 2 | » . . . . . | » 0,438 |
| » | 2 1/2 | » . . . . . | » 0,438 |
| » | 3 | » . . . . . | » 0,443 |
| » | 4 | » . . . . . | » 0,443 |
| » | 5 | » . . . . . | » 0,445 |
| » | 6 | » . . . . . | » 0,446 |
| » | 7 | » . . . . . | » 0,448 |
| » | 8 | » . . . . . | » 0,448 |
| » | 9 | » . . . . . | » 0,455 |
| Aumento percentuale del peso dopo 9 ore | | | » 9,9 |
| Aumento del contenuto in acqua della lente | | | » 0,041 |

Da queste ricerche risulterebbe che l'aumento percentuale di peso della lente scapsulata è assai minore di quello delle lenti fornite di capsula. Osservando la curva rispettiva (fig. 3), si vede che anche la lente scapsulata dapprima aumenta rapidamente di peso; ma poi l'aumento subisce, per così dire, un arresto, e dopo alcune lievi oscillazioni torna a presentarsi, ma è assai lento. Da che può dipendere questo fatto?

L'esame del liquido in cui le lenti sono immerse dimostra che queste gli cedono sempre una certa quantità di facoproteina solubile: meno, le lenti fornite di capsula e in quantità dimostrabile solo dopo alcune ore d'immersione; assai più, le lenti con capsula rotta in qualche punto; ancora più le lenti scapsulate. La spiegazione del fatto ci sembra quindi facilissima. Nella lente scapsulata, come nella normale, nella prima mezz'ora prevale il processo di imbibizione, e si ha l'osservato aumento rapido di peso; ma poi la facoproteina solubile, non impedita dalla capsnla, incomincia a diffondersi nel

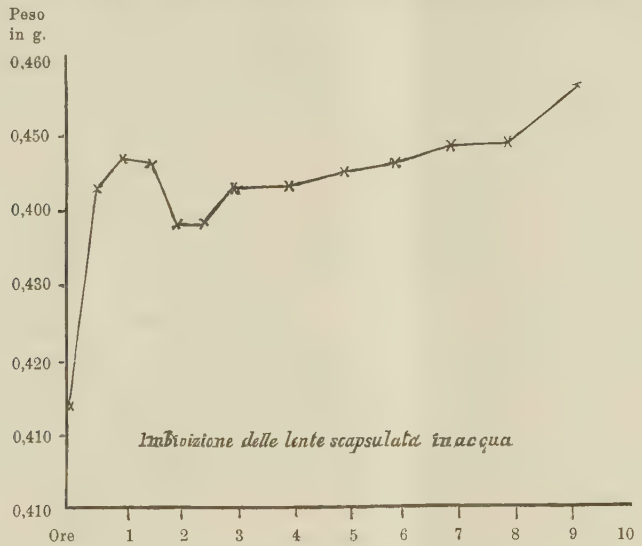



Fig. 3.

liquido esterno, e questa perdita di sostanza lenticolare può esser tale da compensare il simultaneo ingresso di acqua d'imbibizione. Poi la diffusione della facoproteina diventa man mano relativamente minore, e allora l'aumento progressivo del peso torna ad accentuarsi.

Il contenere la lente colloidi solubili e diffusibili in acqua, rende dunque impossibile lo studio dell'imbibizione della lente scapsulata. E poichè la capsula non è assolutamente impermeabile a questi colloidi lenticolari, si comprende che, specialmente nelle ricerche di lunga durata, diffusione di essi verso l'esterno avviene anche, sebbene in minore quantità, dalle lenti normali, il che deve necessariamente influire sull'ascensione della curva dell'andamento del peso della lente immersa.

*Imbibizione in vapor d'acqua.*

Era impossibile pensare *a priori* che la lente sospesa sopra l'acqua distillata, vale a dire in uno spazio in cui la tensione del vapor d'acqua è la massima possibile alla temperatura dell'esperimento, si trovasse in equi-

librio con essa. Ma era lecito supporre che la tensione di vapore della lente, a qualsiasi temperatura, fosse minore di quella dominante nello spazio chiuso, sopra l'acqua distillata, alla temperatura di circa 38° C.

La lente normale infatti è molto ricca d'acqua, ma questa è in essa contenuta allo stato d'acqua d'imbibizione. E poi sappiamo che la lente, oltre a colloidi, contiene notevole quantità di sali. Tutto ciò faceva supporre che la lente, sospesa sull'acqua distillata, in uno spazio chiuso, saturo di vapor d'acqua, dovesse assumere acqua e aumentare di peso rigonfiandosi.

Gli esperimenti hanno invece dimostrato che così non è.

TAB. III. — *Imbibizione della lente (di cane) in vapor d'acqua.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Peso della lente normale . . . . . | gr. | 0,437 | 0,590 | 0,451 |
| Peso della lente dopo $^1/_2$ ore . . . . . | » | 0,435 | — | — |
| » 1 » . . . . . | » | 0,433 | 0,589 | 0,450 |
| » $1^1/_2$ » . . . . . | » | 0,432 | — | — |
| » 2 » . . . . . | » | 0,430 | 0,584 | 0,447 |
| » $2^1/_2$ » . . . . . | » | 0,429 | — | — |
| » 3 » . . . . . | » | 0,427 | 0,580 | 0,444 |
| » 4 » . . . . . | » | 0,427 | 0,575 | 0,440 |
| » 5 » . . . . . | » | 0,426 | — | — |
| » 6 » . . . . . | » | 0,424 | — | — |
| » 7 » . . . . . | » | 0,422 | — | — |
| » 8 » . . . . . | » | 0,420 | — | — |
| » 9 » . . . . . | » | 0,418 | — | — |
| » 23 » . . . . . | » | 0,415 | — | — |
| » 30 » . . . . . | » | 0,410 | — | — |
| » 32 » . . . . . | » | 0,407 | — | — |
| » 50 » . . . . . | » | 0,401 | — | — |
| Perdita di acqua della lente (1) . . . . . | » | 0,010 | — | — |
| Perdita di acqua della lente (2) . . . . . | » | 0,036 | 0,015 | 0,011 |
| Diminuzione percentuale del peso della lente . . . . | » | 8,23 | 2,54 | 2,43 |

Singolare è, in verità, il modo di comportarsi della lente sospesa nello spazio saturo di vapor d'acqua: *invece di aumentare di peso e rigonfiarsi, essa diminuisce di peso, costantemente*; vuol dire, dunque, che la tensione di vapore della lente è sempre superiore a quella dello spazio in cui si trova sospesa, anche quando questa ultima è la massima possibile alla rispettiva temperatura.

Dapprima credemmo che questo singolare comportamento fosse proprio della lente, in quanto è un organo sopravvivente. Ma poi abbiamo visto che non altrimenti si comportava una lamina di gelatina in certe ricerche di Schröder. « Bringt man nun — dice l'autore (3) — die mit Wasser im Gleichgewichts-

(1) Dopo la 4ª ora.

(2) Alla fine dell'esperimento.

(3) P. von Schröder, *Ueber Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine.* Zeitschr. f. physik. Chem., 45, pag. 74, 1903. (P. III).

zustande befindliche Gelatineplatte in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum von derselben Temperatur, so steht zu erwarten, dass keine Aenderung der Gelatineplatte eintritt, sie muss sich auch mit gesättigtem Wasserdampfe im Gleichgewicht befinden. Dem ist aber nicht so. Es hat sich experimentell ergeben, dass die Gelatineplatte erhebliche Gewichtsänderungen zeigt, sie gibt Wasser ab, es tritt im Wasserdampf Entquellung ein ». « Ganz dieselbe Erscheinung zeigten auch Gelatineplatten, die nur kurze Zeit in Wasser gequollen waren, als das Quellungsmaximum noch nicht erreicht hatten ». Onde l'autore conclude che « das Quellungsmaximum im Wasser ist ganz erheblich von dem im Wasserdampf verschieden ».

Sulla lamina di gelatina, i due esperimenti d'imbibizione in acqua e in vapor d'acqua possono esser fatti simultaneamente e sulla stessa lamina, tenendola in parte immersa in acqua, in parte nello spazio saturo di vapore soprastante all'acqua; allora « die Grenze zwischen Wasserquellung und Damfquellung ist eine äussert scharfe ». « Offenbar — dice Schröder — ist der Dampfdruck der in Wasser gequollenen Gelatine ein anderer als der Dampfdruck des Wassers, und zwar zeigt die gequollene Gelatineplatte einen höheren Dampfdruck als das Wasser, da von ihr Wasser wegdestilliert ».

Poichè, dunque, la gelatina presenta un fenomeno analogo a quello da noi osservato, è da pensare che esso dipenda piuttosto dalla natura colloidale del cristallino che dalla sua organizzazione. Da questo punto di vista, veramente la lente cristallina può essere considerata come un blocco d'idrogel organico.

Altri esempî di questo singolar modo di comportarsi di corpi colloidali di fronte al vapor d'acqua non mancano nella letteratura. Lo stesso von Schröder cita alcune ricerche di Volbehr ([1]) sull'imbibizione delle fibre del legno.

Durig ([2]) poi, tenendo sospese delle rane in uno spazio chiuso saturo di vapor d'acqua, osservò che « fand bei keinem der Thiere, obwohl ihr Wasserbedürfniss durch verschieden starke Wasserentziehung gesteigert worden war, eine Zunahme des Gewichtes statt; ja, es zeigte sich sogar durch mehrere Tage eine stete Verminderung desselben und zwar in grösserem Maasse als bei Controlthieren, die gleichzeitig in Wasser gehalten wurden, was um so auffallender ist, als bei der trägen Circulation und den geringen Bewegungen der durstenden Thiere jedenfalls kein regerer Stoffwechsel Angenommen werden kann ».

Un'altra anomalia presenta la lente negli esperimenti di imbibizione in vapor d'acqua. Considerato il valore della disimbibizione dopo 4 ore, si vede che esso è direttamente proporzionale al peso iniziale della lente; vedemmo

([1]) A. Durig, *Wassergehalt und Organfunction*. I. Pflüger's Arch., 85, pag. 401 (1901).
([2]) Volbehr, *Untersuchungen über die Quellung der Holzfaser*. Kiel, 1896.

invece che, entro un certo tempo, l'aumento dell'acqua d'imbibizione nelle lenti che s'imbevono in acqua è inversamente proporzionale al loro peso. Sarebbe da supporre che, quanto maggiore è la superficie relativamente alla massa della lente (lenti piccole), tanto maggiore dovesse essere la quantità d'acqua perduta in un dato tempo, come trovammo essere tanto maggiore la quantità in peso d'acqua assunta: invece non è così.

Si direbbe che il processo di disimbibizione si svolge con un meccanismo diverso da quello di imbibizione.

**Matematica.** — *Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali.* Nota di Tommaso Boggio, presentata dal Corrispondente Levi-Civita.

Si consideri l'equazione integrale non omogenea, col parametro $\lambda$:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int \mathrm{K}(x\,,\,y)\,\varphi(y)\,dy,$$

ove $\varphi(x)$ è la funzione incognita, $f(x)$ una funzione data, $\mathrm{K}(x\,,\,y)$ una funzione pure data (nucleo), atta all'integrazione, ecc. L'integrale poi si intende preso fra due limiti costanti qualunque $a$ e $b$ $(a < b)$.

Supponendo che il nucleo $\mathrm{K}(x\,,\,y)$ sia una funzione simmetrica di $x$ e $y$, o, più generalmente, il prodotto di una funzione simmetrica per una funzione positiva $p(y)$, ho dimostrato, in modo assai semplice, in una Nota pubblicata circa un anno fa [1], che la funzione $\varphi(x)$, riguardata come funzione del parametro $\lambda$, non può avere che *poli semplici* (e reali). Il teorema è stato di poi esteso dal Goursat al caso di equazioni integrali con nuclei più generali.

Da tale teorema, e dalla forma dell'equazione precedente, risulta dunque che la funzione $\varphi(x)$ è esprimibile con una formola del tipo:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \sum_n a_n \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n - \lambda},$$

ove $a_n$ indica una costante, $\lambda_n$ un generico polo, e il corrispondente residuo $\varphi_n(x)$, come ho mostrato nella mia Nota, soddisfa all'equazione integrale omogenea:

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int \mathrm{K}(x\,,\,y)\,\varphi_n(y)\,dy\,, \qquad (n = 1\,,\,2\,,\,\ldots)$$

che determina $\varphi_n(x)$ a meno di un fattor costante arbitrario.

[1] Boggio, *Un théorème sur les équations intégrales* (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, tome CXLVI, octobre 1907).

Orbene, con un procedimento pressochè identico a quello sviluppato nella mia Nota, si possono, con tutta facilità, determinare i coefficienti $a_n$, dopo di che la formola precedente riesce identica ad una elegante formola di E. Schmidt [1], che qui viene così stabilita nel modo più naturale e semplice. Da essa si traggono poi subito alcune formole fondamentali, che Hilbert e Schmidt hanno stabilito in modo assai meno semplice.

1. Si abbia l'equazione integrale:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int \mathrm{K}(x, y)\, \varphi(y)\, dy, \tag{1}$$

e supponiamo che $\mathrm{K}(x, y)$ sia una funzione *simmetrica* di $x$ e $y$; ponendo:

$$\psi(x) = \varphi(x) - f(x), \tag{2}$$

la (1) diventa:

$$\psi(x) = \lambda \int \mathrm{K}(x, y)\, [f(y) + \psi(y)]\, dy. \tag{3}$$

Quest'equazione integrale, avendo il nucleo simmetrico, ha almeno un polo; chiamando $\lambda_1$ quello di minimo valor assoluto, poniamo:

$$\psi(x) = a_1 \lambda \frac{\varphi_1(x)}{\lambda_1 - \lambda} + \psi_1(x), \tag{4}$$

ove $a_1$ è una costante da determinarsi, e $\psi_1(x)$ una funzione regolare per $\lambda = \lambda_1$.

Sostituendo nella (3) si ha:

$$\begin{aligned} &a_1 \lambda \varphi_1(x) + (\lambda_1 - \lambda)\, \psi_1(x) = \\ &= \lambda \int \mathrm{K}(x, y) \{ a_1 \lambda \varphi_1(y) + (\lambda_1 - \lambda) [f(y) + \psi_1(y)] \}\, dy, \end{aligned} \tag{5}$$

onde, ponendo $\lambda = \lambda_1$:

$$\varphi_1(x) = \lambda_1 \int \mathrm{K}(x, y)\, \varphi_1(y)\, dy. \tag{6}$$

Sostituendo nel secondo membro della (5) all'integrale relativo a $\varphi_1$ il suo valore (6), si ha:

$$\begin{aligned} a_1 \frac{\lambda}{\lambda_1} (\lambda_1 - \lambda)\, \varphi_1(x) + (\lambda_1 - \lambda)\, \psi_1(x) = \\ = \lambda(\lambda_1 - \lambda) \int \mathrm{K}(x, y) [f(y) + \psi_1(y)]\, dy, \end{aligned}$$

e dividendo per $\lambda_1 - \lambda$:

$$a_1 \frac{\lambda}{\lambda_1} \varphi_1(x) + \psi_1(x) = \lambda \int \mathrm{K}(x, y) [f(y) + \psi_1(y)]\, dy; \tag{7}$$

[1] Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*; I Teil (Mathematische Annalen, 63 Band, 1907).

per $\lambda = \lambda_1$ risulta:

$$a_1\varphi_1(x) + \psi_1(x) = \lambda_1 \int \mathrm{K}(x, y)\,[f(y) + \psi_1(y)]\,dy\,. \tag{8}$$

Poichè la (6) determina $\varphi_1(x)$ a meno di un fattor costante arbitrario, si può disporre di esso in guisa che:

$$\int [\varphi_1(x)]^2\,dx = 1\,;$$

moltiplicando poi la (6) per $\psi_1(x)\,dx$, la (8) per $\varphi_1(x)\,dx$, integrando e sottraendo, si ottiene:

$$a_1 = \lambda_1 \iint \mathrm{K}(x, y)\,f(x)\,\varphi_1(y)\,dx\,dy\,,$$

che, per la (6), si riduce ad:

$$a_1 = \int f(x)\,\varphi_1(x)\,dx\,; \tag{9}$$

così la costante $a_1$ è determinata.

2. Dalle (7), (6) segue che la funzione $\psi_1(x)$ soddisfa all'equazione integrale:

$$\psi_1(x) = \lambda \int \mathrm{K}(x, y)\,[f(y) - a_1\varphi_1(y) + \psi_1(y)]\,dy\,,$$

che è del tutto analoga alla (3), quindi avrà almeno un polo; chiamando $\lambda_2$ quello di minimo valor assoluto (il quale, per altro, non potrà essere inferiore a $|\lambda_1|$), si può porre, similmente alla (4):

$$\psi_1(x) = a_2\lambda\,\frac{\varphi_2(x)}{\lambda_2 - \lambda} + \psi_2(x)\,,$$

ove $a_2$ è una costante da determinarsi, e $\psi_2(x)$ una funzione regolare per $\lambda = \lambda_2$,

Con una formola analoga alla (9) avremo quindi:

$$a_2 = \int [f(x) - a_1\varphi_1(x)]\,\varphi_2(x)\,dx\,,$$

che si riduce alla:

$$a_2 = \int f(x)\,\varphi_2(x)\,dx\,, \tag{10}$$

perchè sussiste la relazione di ortogonalità, che si verifica subito:

$$\int \varphi_1(x)\,\varphi_2(x)\,dx = 0\,.$$

L'espressione (10) è evidentemente della forma (9).

La funzione $\psi_2(x)$ soddisfa poi all'equazione integrale:

$$\psi_2(x) = \lambda \int K(x, y) [f(y) - a_1 \varphi_1(y) - a_2 \varphi_2(y) + \psi_2(y)] \, dy .$$

La (4) porge quindi:

$$\psi(x) = a_1 \lambda \frac{\varphi_1(x)}{\lambda_1 - \lambda} + a_2 \lambda \frac{\varphi_2(x)}{\lambda_2 - \lambda} + \psi_2(x) .$$

Così proseguendo, e supponendo dapprima che esistano solo $m$ poli $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m$, si arriva all'espressione:

$$(11) \quad \psi(x) = a_1 \lambda \frac{\varphi_1(x)}{\lambda_1 - \lambda} + a_2 \lambda \frac{\varphi_2(x)}{\lambda_2 - \lambda} + \cdots + a_m \lambda \frac{\varphi_m(x)}{\lambda_m - \lambda} + \psi_m(x) ,$$

in cui:

$$a_n = \int f(x) \, \varphi_n(x) \, dx$$

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int K(x, y) \, \varphi_n(y) \, dy \qquad (n = 1, 2, \ldots, m)$$

$$\int [\varphi_n(x)]^2 \, dx = 1 ,$$

e $\psi_m(x)$ deve soddisfare all'equazione integrale:

$$(12) \quad \psi_m(x) = \lambda \int K(x, y) [f(y) - a_1 \varphi_1(y) - \cdots - a_m \varphi_m(y) + \psi_m(y)] \, dy .$$

Ora, poichè non esistono ulteriori poli per $\psi(x)$, quest'equazione integrale non deve avere alcun polo; per conseguenza è necessario e sufficiente che sia identicamente $\psi_m(x) = 0$, e allora la (11) si riduce a:

$$(13) \qquad \psi(x) = \lambda \sum_1^m{}_n \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n - \lambda} \int f(x) \, \varphi_n(x) \, dx .$$

Dalla (12) segue ancora:

$$(14) \qquad \int K(x, y) \, f(y) \, dy = \sum_1^m{}_n \frac{1}{\lambda_n} \varphi_n(x) \int f(x) \, \varphi_n(x) \, dx ,$$

ovvero:

$$\int K(x, y) \, f(y) \, dy = \sum_1^m{}_n \varphi_n(x) \iint K(x, y) \, f(x) \, \varphi_n(y) \, dx \, dy ;$$

ponendo:

$$(15) \qquad g(x) = \int K(x, y) \, f(y) \, dy ,$$

avremo:

$$(16) \qquad g(x) = \sum_1^m{}_n \varphi_n(x) \int g(y) \, \varphi_n(y) \, dy .$$

3. Supponiamo ora che esistano infiniti poli, e, disposti in ordine di grandezza crescente rispetto al loro valor assoluto, siano $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ Allora, ricordando anche la (2), le (13), (14), (16) diventano:

$$(13') \qquad \varphi(x) = f(x) + \lambda \sum_1^{\infty n} \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n - \lambda} \int f(x)\, \varphi_n(x)\, dx$$

$$(14') \qquad \int \mathrm{K}(x, y)\, f(y)\, dy = \sum_1^{\infty n} \frac{1}{\lambda_n} \varphi_n(x) \int f(x)\, \varphi_n(x)\, dx$$

$$(16') \qquad g(x) = \sum_1^{\infty n} \varphi_n(x) \int g(x)\, \varphi_n(x)\, dx\,,$$

ove $g(x)$ è ancora espresso dalla (15).

Le varie serie che figurano nei secondi membri sono assolutamente ed uniformemente convergenti, e ciò risulta subito, come osserva lo Schmidt, dal teorema di convergenza dato al § 2 della sua Memoria. È poi assai facile verificare che la (13′) soddisfa effettivamente alla (1).

La (13′) è dovuta a Schmidt, le (14′), (16′) ad Hilbert [1]. Queste formole di Hilbert sono pure state ottenute da Schmidt nella sua Memoria, con metodo del tutto diverso, e meno semplice, di quello qui esposto; da esse egli ha poi dedotto la (13′).

Dalla (14′) risulta:

$$\iint \mathrm{K}(x, y)\, h(x)\, f(y)\, dx\, dy = \sum_1^{\infty n} \frac{1}{\lambda_n} \int h(x)\, \varphi_n(x)\, dx \int f(y)\, \varphi_n(y)\, dy\,;$$

è questa una formola fondamentale di Hilbert, che egli ha dedotto, mediante passaggio al limite, dalla formola di trasformazione di una forma quadratica in forma canonica.

Matematica. — *Del legame fra l'equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie.* Nota del dott. Mauro Picone, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

Il risultato principale ottenuto nella mia Nota: *I teoremi d'esistenza per gli integrali di un'equazione differenziale lineare ordinaria soddisfacenti ad una nuova classe di condizioni*, pubblicata in questi Rendiconti (15 marzo 1908), consiste nel dimostrare che l'integrale $y(x, \lambda)$ dell'equazione differenziale lineare ordinaria

$$(1) \qquad y^{(n)} = \lambda\,[p_1(x)\, y^{(n-1)} + \cdots + p_n(x)\, y] + f(x)$$

soddisfacente alle $n$ condizioni lineari

$$(2) \qquad \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(\tau)\, y^{(k-1)}(\tau)\, d\tau = l_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

[1] Hilbert, *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen*; I Mitteilung (Nachrichten von der Königl. Gesell. der Wissenschaften zu Göttingen, 1904).

od anche alle altre:

$$(3) \qquad \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{l=1}^{l=m_{ik}} a_{ikl}\, y^{(k-1)}(\tau_{ikl}) = l_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

nelle seguenti ipotesi:

*a*) nel tratto finito $(a, b)$ le $p_i(x)$ e $f(x)$ sono funzioni finite e continue,

*b*) per le condizioni (2), le $a_{ik}(\tau)$ sono funzioni di $\tau$ integrabili nel tratto $(a, b)$ assegnate insieme alle quantità $l_i$, e per le condizioni (3) i punti $\tau_{iki}$ son di $(a, b)$ in numero finito $\leq \sum_{i,k} m_{ik}$, assegnati insieme alle quantità $a_{ikl}$ e $l_i$,

*c*) *esiste uno ed un sol polinomio in* $x$ *di grado* $n-1$ *soddisfacente alle condizioni* (2) *o alle condizioni* (3),

è soluzione di una certa e facilmente costruibile equazione integrale di Fredholm

$$(4) \qquad y(x) + \lambda \int_a^b f(x, \xi)\, y(\xi)\, d\xi = \varphi(x),$$

dove $f(x, \xi)$ e $\varphi(x)$ sono funzioni finite e integrabili dei loro argomenti.

E viceversa, nelle dette ipotesi, ogni soluzione dell'equazione (4) è integrale dell'equazione (1) soddisfacente alle condizioni (2) o alle condizioni (3).

Questo teorema ci permette di rappresentare *immediatamente*, in grazia della formula risolutiva data dal Fredholm dell'equazione (4), l'integrale $y(x, \lambda)$ come quoziente di due trascendenti intiere in $\lambda$, nel quale quoziente è numeratore una trascendente intiera in $\lambda$ avente come coefficienti delle varie potenze determinate funzioni della $x$, ed è denominatore il determinante $D_{\lambda f}$ dell'equazione (4).

La possibilità di una tale rappresentazione dell'integrale $y(x, \lambda)$, anche quando non si verifichi l'ipotesi *c*), è del resto cosa ovvia dopo il teorema di Picard [1], secondo il quale un integrale della (1) determinato coll'assegnare nel punto $a$ i valori di

$$y, y', \ldots, y^{(n-1)}$$

è, rispetto a $\lambda$, una trascendente intiera in tutto il piano complesso.

Scopo della presente Nota è di dimostrare che l'ipotesi *c*) oltrechè, come si è visto, sufficiente, è necessaria per la validità del nostro teorema; di dimostrare cioè che:

*Ove non esista uno ed un sol polinomio in* $x$ *di grado* $n-1$ *soddisfacente alle condizioni* (2) *o alle condizioni* (3), *la trascendente* $y(x, \lambda)$ *non si può pensare soluzione di nessuna equazione integrale come la* (4).

[1] Picard, *Traité d'A.*, t. III, pp. 92-93.

Reputo tale risultato pubblicabile come necessario complemento alla mia citata Nota e per la ragione ch'esso non viene messo abbastanza in luce nella classica trattazione dell'Hilbert (1) sulle equazioni differenziali lineari ordinarie del second'ordine e che nella trattazione del Mason (2) sullo stesso argomento sembra addirittura affermato, contrariamente a quanto qui dimostriamo, che la trascendente $y(x, \lambda)$ integrale dell'equazione

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \lambda A(x)\, y = f(x),$$

soddisfacente alle condizioni

$$\left[\frac{dy}{dx}\right]_{x=a} = c_1 \ , \ \left[\frac{dy}{dx}\right]_{x=b} = c_2$$

o alle altre

$$y(a) - y(b) = c_1 \ , \ \left[\frac{dy}{dx}\right]_{x=a} - \left[\frac{dy}{dx}\right]_{x=b} = c_2 \ ,$$

condizioni che non verificano l'ipotesi $c$), è soluzione di un'equazione integrale come la (4).

In ultimo, al § 3, è osservato che i risultati della citata mia Nota permettono, per valori di $\lambda$ di modulo convenientemente limitato, un calcolo per *approssimazioni successive* dell'integrale della (1) soddisfacente alle condizioni (2) o alle (3), supponendo che le ipotesi $a$), $b$) e $c$) siano verificate.

## § 1.

Ricordiamo che nel citato teorema di Picard è dimostrato che, supposto che l'integrale $\eta(x, \lambda)$ della (1) determinato dalle condizioni iniziali

$$\eta(a, \lambda) = l_1 \ , \ \left[\frac{\partial \eta}{\partial x}\right]_{x=a} = l_2, \ldots, \left[\frac{\partial^{n-1}\eta}{\partial x^{n-1}}\right]_{x=a} = l_n ,$$

sia rappresentato dalla serie

$$\eta_0(x) + \eta_1(x)\lambda + \cdots + \eta_\nu(x)\lambda^\nu + \cdots ,$$

questa, per qualunque valore di $\lambda$, è, rispetto ad $x$, uniformemente e assolutamente convergente in $(a, b)$. Il Dini (3) completò questo teorema osservando di più che anche le serie

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{d^i \eta_\nu}{dx^i} \lambda^\nu \qquad (i = 0, 1, \ldots, n),$$

(1) Hilbert, Göttinger Nachrichten, zweite Mitteilung, 1904, Heft 3.

(2) Masen, *Zur Theorie der Randwertaufgaben*, Math. Ann., 58 Bd. (1904), S. 528.

(3) Dini, Annali di Mat., t. XII, S. III, pag. 179 e seg.

per qualunque valore di $\lambda$, sono, rispetto a $x$, uniformemente e assolutamente convergenti in $(a, b)$, per modo che si potrà porre:

$$\frac{\partial^i \eta}{\partial x^i} = \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{d^i \eta_\nu}{dx^i} \lambda^\nu \qquad (i = 0, 1, \ldots, n).$$

Ciò ricordato, diciamo $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ un sistema di $n$ integrali indipendenti dell'equazione omogenea

$$y^{(n)} = \lambda [p_1(x) y^{(n-1)} + \cdots + p_n(x) y], \tag{5}$$

e $\eta$ un integrale particolare dell'equazione (1); l'integrale generale della (1) sarà rappresentato dalla combinazione

$$\eta(x, \lambda) + c_1 \eta_1(x, \lambda) + \cdots + c_n \eta_n(x, \lambda),$$

dove $c_1, c_2, \ldots, c_n$ sono le $n$ costanti arbitrarie.

Le condizioni (2) o le condizioni (3) si traducono in $n$ equazioni lineari nelle $c_1, c_2, \ldots, c_n$, i cui termini noti e il cui determinante risulteranno delle trascendenti intiere in $\lambda$. Diciamo $\Delta(\lambda)$ questo determinante. Per ogni valore di $\lambda$ per cui sia $\Delta(\lambda) \neq 0$, la trascendente $y(x, \lambda)$, integrale della (1) soddisfacente alle (2) o alle (3), verrà pertanto certamente rappresentata da

$$y(x, \lambda) = \eta(x, \lambda) + \frac{1}{\Delta(\lambda)} [c_1(\lambda) \eta_1(x, \lambda) + \cdots + c_n(\lambda) \eta_n(x, \lambda)],$$

dove $c_1(\lambda), c_2(\lambda), \ldots, c_n(\lambda)$ rappresentano altrettante trascendenti intiere. Poniamo

$$\overline{y}(x, \lambda) = \frac{1}{\Delta(\lambda)} [c_1(\lambda) \eta_1(x, \lambda) + \cdots + c_n(\lambda) \eta_n(x, \lambda)]$$

e supponiamo che le serie di potenze

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} l_{i\nu} \lambda^\nu \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

rappresentino i risultati delle operazioni indicate dai primi membri di (2) o di (3) fatte su $\eta(x, \lambda)$.

La trascendente $\overline{y}(x, \lambda)$ sarà l'integrale della (5) soddisfacente alle condizioni (2) o (3) dove al posto delle $l_i$ vi sono le quantità

$$l_i - \sum l_{i\nu} \lambda^\nu.$$

## § 2.

*Supponiamo che non sia verificata l'ipotesi c), supponiamo cioè che non esista un polinomio in $x$ di grado $n-1$ soddisfacente alle* (2) *o*

*alle* (3) *con le* $l_i$ *affatto arbitrarie; allora la trascendente* $y(x, \lambda)$ *avrà di necessità un polo nell'origine.*

Difatti, supponiamo che, nella detta ipotesi, la $y(x, \lambda)$ non abbia un polo nel punto zero; allora la $\overline{y}(x, \lambda)$ avrà un punto ordinario nel punto zero e perciò, in un conveniente intorno di questo punto, essa ammetterà uno sviluppo procedente secondo le potenze intiere, positive e crescenti di $\lambda$.

Si abbia:

$$\overline{y}(x, \lambda) = y_0(x) + y_1(x)\lambda + \cdots + y_\nu(x)\lambda^\nu + \cdots \tag{6}$$

Poichè è

$$\overline{y}(x, \lambda) = \frac{1}{\Delta(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda)\eta_k(x, \lambda) = \frac{1}{\Delta(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \eta_{k\nu}(x)\lambda^\nu ,$$

e pel teorema di Dini

$$\frac{\partial^i \overline{y}(x, \lambda)}{\partial x^i} = \frac{1}{\Delta(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \frac{\partial^i \eta_k(x, \lambda)}{\partial x^i} =$$

$$(i = 0, 1, \ldots, n),$$

$$= \frac{1}{\Delta(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{d^i \eta_{k\nu}}{dx^i} \lambda^\nu$$

posto che sia, nel nominato intorno dell'origine:

$$\frac{\partial^i \overline{y}(x, \lambda)}{\partial x^i} = \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} y_{i\nu}(x)\lambda^\nu \qquad (i = 0, 1, \ldots, n),$$

si avrà

$$y_{i\nu}(x) = \frac{d^i y_\nu(x)}{dx^i}$$

e quindi

$$\frac{\partial^i \overline{y}(x, \lambda)}{\partial x^i} = \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{d^i y_\nu}{dx^i} \lambda^\nu \qquad (i = 0, 1, \ldots, n). \tag{7}$$

Introduciamo la (6) e le (7) nella (5); se ne ricaverà:

$$y_0^{(n)}(x) = 0 \tag{8}$$

$$y_{\nu+1}^{(n)}(x) = p_1(x) y_\nu^{(n-1)}(x) + \cdots + p_n(x) y_\nu(x) \qquad (\nu = 0, 1, \ldots).$$

Introduciamo la (6) e le (7) nelle (2) o nelle (3), dove al posto delle $l_i$ vi sono le quantità $l_i - \sum l_{i\nu}\lambda^\nu$; se ne ricaverà che la funzione $y_0(x)$ soddisfa alle (2) o alle (3), dove al posto delle $l_i$ vi sono le quantità $l_i - l_{i0}$, e che le funzioni $y_\nu(x)$ $(\nu > 0)$ soddisfano alle (2) o alle (3), dove al posto delle $l_i$ vi sono le particolari quantità $-l_{i\nu}$.

Ora la $y_0(x)$, come dice la (8), è un polinomio in $x$ di grado $n-1$. Per cui l'ipotesi che $y(x, \lambda)$ non abbia un polo nell'origine, porta all'esistenza di un polinomio in $x$ di grado $n-1$ soddisfacente alle (2) o alle (3), dove al posto delle $l_i$ vi sono le quantità $l_i - l_{i0}$, il che, per l'arbitrarietà delle $l_i - l_{i0}$, dovuta all'arbitrarietà delle $l_i$, è assurdo.

La trascendente $y(x, \lambda)$, ove l'ipotesi $c)$ sia in difetto, non potrà dunque essere soluzione di un'equazione integrale come la (4), poichè una soluzione della (4) non ha mai un polo nel punto zero. Si osservi invero che il determinante $D_{\lambda f}$ della (4) ha lo sviluppo:

$$1 + \lambda \int_a^b f(x_1, x_1)\, dx_1 + \frac{\lambda^2}{2!} \int_a^b \int_a^b \begin{vmatrix} f(x_1, x_1) & f(x_1, x_2) \\ f(x_2, x_1) & f(x_2, x_2) \end{vmatrix} dx_1\, dx_2 + \cdots$$

Col nostro ragionamento si può dunque affermare che nel difetto dell'ipotesi $c)$ la trascendente $\Delta(\lambda)$ si annulla nell'origine, e che se $\mu$ è l'ordine di questo zero di $\Delta(\lambda)$, $\mu \geq 1$, fra le $c_k(\lambda)$ ve ne ha almeno una che nell'origine ha uno zero d'ordine $< \mu$.

## § 3.

Supponiamo, in quest'ultimo paragrafo, verificate le ipotesi $a)$, $b)$ e $c)$. Diciamo $g(x)$ il polinomio in $x$ di grado $n-1$ soddisfacente alle condizioni (2) o alle (3), e diciamo $G(x, \xi)$ la funzione di Green relativa alle condizioni:

$$\sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(\tau)\, y^{(k-1)}(\tau)\, d\tau = 0 \tag{9}$$

o alle altre:

$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{l=1}^{l=m_{ik}} a_{ikl}\, y^{(k-1)}(\tau_{ikl}) = 0 \quad (1). \tag{10}$$

Se $\varphi(x)$ indica una funzione finita e continua in $(a, b)$, posto:

$$y(x) = \int_a^b G(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi + g(x)$$

si avrà

$$y^{(n)}(x) = \varphi(x)$$

e la $y(x)$ soddisferà alle condizioni (2) o alle (3); mentre, posto

$$y(x) = \int_a^b G(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi \ ,$$

(1) V. la mia citata Nota.

la $y(x)$ soddisferà alla stessa equazione differenziale e alle condizioni (9) o alle (10).

La trascendente $y(x, \lambda)$, integrale della (1) soddisfacente alle (2) o alle (3), essendo soluzione di un'equazione integrale come la (4), non ha un polo nel punto zero. Perciò, per valori di $\lambda$ di modulo convenientemente limitato, la $y(x, \lambda)$ ammetterà uno sviluppo procedente secondo le potenze positive, intiere e crescenti di $\lambda$. Si abbia

$$y(x, \lambda) = y_0(x) + y_1(x)\lambda + \cdots + y_\nu(x)\lambda^\nu + \cdots$$

Si avrà

$$\frac{\partial^i y(x, \lambda)}{\partial x^i} = \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{d^i y_\nu}{dx^i} \lambda^\nu .$$

Introducendo questi sviluppi nella (1) e nelle condizioni (2) o (3), si trova che fra le $y_\nu(x)$ sussistono le relazioni

$$y_0^{(n)}(x) = f(x)$$
$$y_{\nu+1}^{(n)}(x) = p_1(x) y_\nu^{(n-1)}(x) + \cdots + p_n(x) y_\nu(x) \qquad (\nu = 0, 1, \ldots)$$

e che la $y_0$ soddisfa alle condizioni (2) o (3), mentre le $y_\nu$ ($\nu > 0$) alle (9) o (10). Queste relazioni permettono un calcolo ricorrente per le $y_\nu$. Si avrà infatti:

$$y_0(x) = g(x) + \int_a^b G(x, \xi) f(\xi)\, d\xi$$

$$y_{\nu+1}(x) = \int_a^b G(x, \xi) [p_1(\xi) y_\nu^{(n-1)}(\xi) + \cdots + p_n(\xi) y_\nu(\xi)]\, d\xi .$$

Possiamo dunque affermare che:

*Per valori di $\lambda$ convenientemente limitati di modulo, la trascendente $y(x, \lambda)$ può essere calcolata con un metodo di approssimazioni successive.*

Precisamente, se $\varrho$ è il modulo dello zero di $D_{\lambda f}$ di minimo modulo, il metodo delle approssimazioni successive per il calcolo di $y(x, \lambda)$ può essere certamente adottato pei valori di $\lambda$ per cui è $|\lambda| < \varrho$.

Tale metodo, per $n = 2$, coincide perfettamente con quello classico adottato da Picard [1] per ottenere un integrale dell'equazione

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \lambda A(x) y = 0 ,$$

soddisfacente alle condizioni ai limiti

$$y(a) = \alpha \ , \ y(b) = \beta .$$

[1] Picard, *Traité d'A.*, t. III, chap. VI. Vedi anche il cap. IV della mia tesi di laurea: *Su un problema al contorno nelle equazioni differenziali lineari ordinarie del second'ordine*; Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, vol. X.

Matematica. — *Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro.* Nota della dott.ssa P. Quintili, presentata dal Socio V. Cerruti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica.* Nota di F. Severi, presentata dal Socio C. Segre.

La regolarità del sistema aggiunto alle sezioni piane di una superficie algebrica, è stata dimostrata dal sig. Picard « par une voie détournée », mediante gli integrali semplici appartenenti alla superficie (1).

Credo di rispondere a un desiderio dei cultori di geometria algebrica, esponendo in questa Nota una dimostrazione geometrica diretta del teorema di Picard. La mia dimostrazione conduce anzi ad un risultato più generale: la regolarità del sistema $|C'|$ aggiunto ad una curva irriducibile qualunque C, che sia atta a definire un sistema continuo di grado $> 0$.

Mi sembra degno di nota anche il risultato del n. 1, di cui mi giovo per stabilire la regolarità di $|C'|$: sopra la curva generica di un qualunque sistema lineare irriducibile $|D|$ che contenga parzialmente C, il sistema completo $|D - C|$ stacca una serie *completa*.

Questo è forse il primo di una catena di teoremi che condurranno a meglio precisare il teorema di Riemann-Roch sopra una superficie. Intanto al n. 4 ne deduco un nuovo significato per la sovrabbondanza di un sistema lineare.

1. Sulla superficie F consideriamo un sistema lineare irriducibile $|D|$, effettivamente privo di punti base, ed una curva irriducibile C, la quale sia atta a definire un sistema continuo (in particolare lineare) almeno $\infty^1$, di grado $> 0$, virtualmente privo di punti base.

Dimostreremo che se esiste il sistema lineare

$$|E| = |D - C|,$$

esso sega su una generica D una serie completa.

(1) Picard, *Sur quelques questions se rattachant à la connexion linéaire dans la théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes* (Journal de Crelle, Bd. 129, 1905). Ved. pure il trattato di Picard e Simart (Paris, Gauthier-Villars, 1906) a pag. 437 del t. II.

Indichiamo infatti con $\Sigma$ il sistema continuo completo cui appartiene $|D|$ e ricordiamo il teorema (di Enriques) secondo cui è completa la serie caratteristica di $\Sigma$ (1).

Sia $D_0$ una generica D, e G il gruppo comune a $C, D_0$. Denotiamo con $\Sigma_0$ il sistema algebrico formato dalle curve di $\Sigma$ passanti per G: in forza del teorema ricordato, la serie lineare completa residua di G rispetto alla serie caratteristica di $D_0$ — la qual serie residua contiene totalmente quella segata su $D_0$ da $|E|$ — è staccata su $D_0$, fuori di G, dalle curve di $\Sigma_0$ infinitamente vicine a $D_0$.

Ciò posto, vediamo com'è costituito il sistema $\Sigma_0$. Anzitutto ad esso appartiene il sistema $\Sigma_1$, di tutte le curve di $\Sigma$ che contengono come parte C. Dico che, toltone $\Sigma_1$, in $\Sigma_0$ restano un numero finito di sistemi lineari.

Dovremo perciò provare che le curve di $\Sigma_0$ che non contengono come parte C, appartengono ad un numero finito di sistemi lineari. Tali curve segnano su C il gruppo G, e appartengono quindi alla varietà algebrica H costituita dalle curve di $\Sigma$ che staccano su C gruppi equivalenti a G.

Ora, la varietà H è formata da un numero finito di varietà irriducibili, ciascuna delle quali, essendo costituita da curve che staccano gruppi equivalenti sopra una curva, C, atta a definire un sistema continuo di grado $> 0$, è contenuta totalmente in un sistema lineare (anzi nel caso attuale forma addirittura un sistema lineare) (2).

Si conclude pertanto che il sistema $\Sigma_0$ costituisce una varietà riducibile, composta dal sistema $\Sigma_1$ e da un certo numero di sistemi lineari

$$|D_0|, |D_1|, \ldots, |D_s|,$$

tra i quali havvi il sistema $|D_0|$ delle curve D che passano per G (3).

Ne deriva che le curve di $\Sigma_0$ infinitamente vicine a $D_0$, appartengono tutte quante al sistema lineare $|D_0|$, perchè tali curve non possono appartenere nè ai sistemi $|D_1|, \ldots, |D_s|$ *distinti* da $|D_0|$, nè al sistema $\Sigma_1$ le cui curve contengono tutte una parte non infinitamente vicina a $D_0$.

Il sistema lineare $|D_0|$, col gruppo base assegnato G, ha dunque la serie caratteristica completa.

Ora, se $r+1$ è la dimensione di $|D_0|$, la dimensione di $|E|$ risulta uguale ad $r$, perchè basta imporre alle $D_0$ di passare per un punto generico

(1) Enriques, *Sulla proprietà caratteristica delle superficie algebriche irregolari* (Rend. della R. Acc. di Bologna, dicembre 1904); ved. pure Severi, *Intorno alla costruzione dei sistemi completi non lineari che appartengono ad una superficie irregolare* (Rend. del Circolo mat. di Palermo, t. XX, aprile 1905).

(2) Severi, *Osservazioni varie di geometria sopra una superficie algebrica e sopra una varietà* (Atti del R. Istituto veneto, t. LXV, aprile 1906), n. 2.

(3) La varietà spezzata $\Sigma_0$ è però *connessa*, in quanto ciascun sistema $|D_i|$ ha comune con $\Sigma_1$ un sistema lineare di dimensione inferiore di un'unità rispetto a quella di $|D_i|$.

di C, per ottenere tutte le D che contengono come parte C. La dimensione della serie $g$ segata da $|E|$ su $D_0$, uguaglia quindi la dimensione della serie caratteristica di $|D_0|$: ne deriva che le due serie coincidono, cioè che la prima è completa.

Se i sistemi $|D|, |C|$ posseggono punti base assegnati, si ricade subito nel caso precedente mediante una trasformazione che muti quei punti base in curve eccezionali, a condizione però che i punti base di $|D|$ si assegnino con la loro molteplicità effettiva.

Possiamo pertanto enunciare il teorema seguente:

*Avendosi sopra una superficie algebrica due sistemi lineari completi irriducibili* $|C|, |D|$ — *di cui il primo può anche essere* $\infty^0$, *purchè* C *sia in tal caso atta a definire un sistema continuo di grado* $> 0$ — *se esiste il sistema* $|D - C|$, *esso sega sopra una generica* D *una serie lineare completa.*

*Quanto ai punti base,* si tenga presente che $|D|$ deve essere privo di punti base ipermultipli.

*Osservazione.* — Nel corso del ragionamento abbiamo imparato a *costruire sopra una superficie irregolare un sistema lineare irriducibile colla serie caratteristica completa:* è il sistema $|D_0|$.

2. Si mantengano le notazioni e le ipotesi introdotte al principio del numero precedente, e si supponga di più che il sistema $|E|$ sia regolare; in tal guisa che la sua dimensione risulterà espressa da

$$r = n - \pi + p_a + 1 , \tag{1}$$

ove $n, \pi$ denotano il grado e il genere virtuali di $|E|$, e $p_a$ il genere aritmetico di F.

La dimensione del sistema $|C'|$ aggiunto alla curva C, virtualmente priva di punti base, è data da

$$\varrho = \varpi - 1 + p_a + \varepsilon \qquad (\varepsilon \geq 0) ,$$

ove $\varpi$ è il genere virtuale di C. Poichè il sistema $|E + C'|$ è aggiunto a $|D|$, le curve C′ segneranno su $D_0$ gruppi residui della serie $g$ rispetto alla serie canonica: l'indice di specialità di $g$ risulta pertanto espresso da

$$i = \varrho + 1 + \eta \qquad (\eta \geq 0) .$$

Quanto all'ordine della serie $g$, esso è evidentemente eguale ad $n + j$, ove $j$ denota il numero dei punti di un gruppo (E, C) onde la dimensione di $g$, cioè del sistema $|E|$, viene uguale a

$$r = n + j - \alpha + i = n + j - \alpha + \varpi + p_a + \varepsilon + \eta ,$$

$\alpha$ indicando il genere di $D_0$.

Se si osserva che

$$\alpha = \pi + \varpi + j - 1 ,$$

dalla relazione precedente si ricava

$$r = n - \pi + p_a + 1 + \varepsilon + \eta ,$$

la quale, confrontata colla (1), porge

$$\varepsilon = \eta = 0 .$$

Si conclude che:

*Quando il sistema* |D-C| — *di cui all'enunciato precedente* — *è regolare, il sistema* |C'|, *aggiunto a* C, *è pure regolare e segna sopra una generica* D *una serie completa.*

3. Prendiamo come modello della nostra superficie una, F, priva di singolarità in un iperspazio. Le curve di un multiplo abbastanza alto |D| delle sezioni iperpiane di F, che passano colla molteplicità $s - 1$ pei punti $s$-pli (accidentali) di C, segano altrove, su questa curva, una serie completa non speciale. Si può di più supporre, crescendo eventualmente l'ordine del multiplo considerato, che i detti passaggi presentino condizioni indipendenti alle D. Indicando con $m$ l'ordine di C, con $\varpi_0$ il suo genere effettivo, e con $l$ l'ordine delle forme che segnano su F il sistema (completo) |D|, sarà

$$\sum \frac{s(s-1)}{2} + [ml - \sum s(s-1) - \varpi_0 + 1] =$$

$$= ml - \varpi_0 - \sum \frac{s(s-1)}{2} - 1 = ml - \varpi + 1$$

il numero delle condizioni che C presenta alle D che debbono contenerla; onde, essendo regolare il sistema |D|, il sistema |E| = |D — C| risulterà regolare. Applicando allora il teorema del numero precedente, si perviene alla conclusione che |C'| è regolare.

Tale conclusione è applicabile in particolare quando C sia effettivamente priva di punti multipli, e quindi anche quando C sia dotata di punti multipli, i quali si assegnino colla loro molteplicità effettiva.

Infatti in tal caso una trasformazione birazionale di F avente per punti fondamentali i punti multipli assegnati, muta C in un'altra curva $C_1$ priva effettivamente di punti multipli, e in questa trasformazione il sistema |C'| aggiunto al sistema |C| col gruppo base definito, vien mutato nel sistema $|C_1'|$ aggiunto a $C_1$. Onde |C'| è regolare come $|C_1'|$.

Si può dunque enunciare il teorema seguente:

*Sopra una superficie algebrica* F, *il sistema* |C'| *aggiunto ad una curva* C, *la quale sia atta a definire un sistema continuo che non sia un fascio irrazionale, è regolare.*

*Quanto ai punti base,* che entrano nella definizione di $|C'|$, è sottinteso che i punti multipli di C si debbano riguardare come accidentali o come assegnati colla loro molteplicità effettiva; ma in questo secondo caso per l'applicabilità del teorema basterà che C appartenga ad un sistema continuo di grado $> 0$, privo di punti base assegnati.

Applicando la proposizione dimostrata al sistema delle sezioni piane della superficie F, supposta appartenente allo spazio ordinario, si ha il *teorema di Picard*:

*Le superficie d'ordine* $n-3$, *aggiunte ad una superficie* F *d'ordine* $n$ *dello spazio ordinario, segano sopra un piano generico un sistema* (*regolare*) *di deficienza uguale all'irregolarità della superficie; mentre le superficie aggiunte d'ordine* $> n-3$ *segano su quel piano sistemi completi* (*regolari*).

In altri termini:

Se una curva sghemba può considerarsi come linea doppia di una superficie d'ordine $n$, la formola di postulazione relativa a quella linea è applicabile per tutti gli ordini maggiori di $n-4$ (ed anche per l'ordine $n-4$ se la superficie è regolare).

4. Un'altra conseguenza dei teoremi dimostrati porta ad assegnare un nuovo significato geometrico per la sovrabbondanza di un sistema lineare irriducibile $|C|$, almeno $\infty^2$, privo di punti base.

È noto che tale sovrabbondanza è uguale alla somma delle deficienze della serie caratteristica di $|C|$ e della serie segata sopra una C dal sistema canonico. Orbene, noi ora proveremo che:

*La sovrabbondanza di un sistema lineare irriducibile* $|C|$, *almeno* $\infty^2$ *e privo di punti base, è uguale alla deficienza della serie segata da* $|C'|$ *sopra una curva* $2C$.

Detti $n, \pi$ il grado e il genere di C, $i$ l'indice di specialità, $s$ la sovrabbondanza, la dimensione $r$ vien data da

$$r = n - \pi + p_a + 1 - i + s . \tag{2}$$

Pel teorema del n. 1 il sistema $|C|$ sega sopra una curva irriducibile $2C$, una serie completa $g$. Se $\varrho$ è la dimensione del sistema $|C'|$ e $\delta$ la deficienza della serie segata da $|C'|$ su $2C$, l'indice di specialità della serie $g$ risulta uguale a

$$\varrho + 1 - i + \delta ,$$

e quindi la dimensione di $g$, cioè di $|C|$, risulta espressa da

$$r = 2n - (2\pi + n - 1) + \varrho + 1 - i + \delta = \\ = n - 2\pi + 2 + \varrho - i + \delta .$$

Pel teorema del n. 3 si ha

$$\varrho = \pi - 1 + p_a ,$$

onde viene:

$$r = n - \pi + p_a + 1 - i + \delta ,$$

la quale, confrontata colla (2), porge

$$s = \delta \ (^1).$$

*Osservazione.* Il teorema dimostrato era noto pel sistema $|C|$ delle sezioni piane di una rigata. In tal caso $|C'|$ non esiste, e la sovrabbondanza di $|C|$ risulta uguale all'indice di specialità della serie segata da $|C|$ su $2C$ (Segre).

Fisica. — *L'emissione luminosa nei varî azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico.* — Nota di O. M. Corbino, presentata dal Socio M. Cantone.

Ammettendo che la ripartizione delle intensità luminose tra le componenti del *doublet* e del *triplet* di Zeeman sia quella che da tutti si ritiene conforme all'esperienza, ebbi a dimostrare in un precedente lavoro (2) che lo scambio d'energia tra due sorgenti identiche $S_1$ e $S_2$, situate in campi magnetici ortogonali, è disuguale; e che perciò, per radiazioni di temperatura, il secondo principio sarebbe in difetto.

Avevo inoltre esaminato come dovrebbero modificarsi le ipotesi sulle intensità delle componenti per eludere la contradizione. E ne avevo concluso che:

*a*) o dev'essere l'emissione totale nel senso delle linee di forza minore di quella nel senso normale,

*b*) ovvero la ripartizione tra le componenti del *triplet* dev'essere diversa da quella comunemente ammessa; così, se le emissioni complessive in ciascuno dei due azimut sono eguali, dovrebbe essere nulla la componente centrale.

E poichè da prove dirette, eseguite con mezzi insufficienti nell'Istituto Fisico di Messina, non mi risultò la disuguaglianza delle emissioni totali, e d'altra parte la componente centrale certamente non è nulla, ne dedussi che era impossibile ristabilire l'impero del secondo principio, ed emisi perciò l'idea che le radiazioni monocromatiche presentanti il fenomeno Zeeman non possono essere di temperatura.

Il sig. Laue ha pubblicato in proposito una interessante Nota (3), che

(1) Si noti che questa costituisce una *nuova dimostrazione del teorema di Riemann-Roch sulle superficie*, dedotta dal teorema concernente la completezza della serie caratteristica di un sistema continuo completo.

(2) O. M. Corbino, Rend. Linc., t. XVII, pag. 593; 1908.

(3) M. Laue, Physik. Zeitschr., t. IX, p. 617; 1908.

contiene alcune obbiezioni al mio lavoro; in essa egli conferma il risultato immediato della mia discussione, pur non consentendo nelle mie conclusioni finali.

Dette $K_{1d}$ e $K_{2d}$ le intensità delle componenti del *doublet*, e $K_{1t}$, $K_t$, $K_{2t}$, quelle delle componenti del *triplet*, e lasciandole indeterminate, egli ripete il mio ragionamento e trova che, per esser rispettato il secondo principio, dev'essere

(1) $$K_{1d} + K_{2d} = K_{1t} + K_{2t}.$$

È chiaro che questa condizione comprende insieme le condizioni *a*) e *b*) che io avevo ritenuto non conformi all' esperienza. Il sig. Laue crede invece che la condizione (1) si verifichi in realtà, deducendolo, per una sorgente di spessore sufficiente, dalle teorie dello irraggiamento, per le quali dev'essere

$$K_{1d} = K_{2d} = K_{1t} = K_t = K_{2t}$$

Noi possiamo prevedere *quantitativamente*, per mezzo di queste eguaglianze, l'entità dei fenomeni *a*) e *b*), la cui esistenza è richiesta perchè sia valido il 2° principio. Esse ci dicono invero che la luce emessa nel senso normale alle linee di forza dev'essere i $^3/_2$ di quella emessa nel senso longitudinale; e che le tre componenti del *triplet* debbono avere eguale intensità, o, ciò che è lo stesso, che la luce emessa nel senso trasversale al campo deve presentare una polarizzazione parziale in misura di $^1/_3$.

Ora, il primo fenomeno non è stato ancora osservato; quanto al secondo, ricorderò che le osservazioni di Egoroff e Georgiewski sono, qualitativamente, in quel senso. E ricorderò che il Lorentz [1] ne diede una interpretazione che conduce appunto, per uno spessore sufficiente della fiamma, al risultato del Laue, poichè sotto un grande spessore l'assorbimento tende a divenire eguale per tutte le componenti del *doublet* e del *triplet*; e quindi, ammettendo la legge di Kirchoff, dovrà essere anche eguale l'emissione.

Ma è evidente che simili argomentazioni non possono sostituire l'esperienza, quando è in giuoco il secondo principio, poichè si fondano anch'esse più o meno esplicitamente sul principio medesimo.

Ho creduto quindi opportuno riprendere, coi mezzi dell'Istituto Fisico di Palermo, le prove da me fatte a Messina sull'esistenza del fenomeno *a*), che va considerato come il fenomeno di compenso richiesto dal 2° principio.

L'esperienza ha avuto questa volta un esito positivo, e il risultato è, in condizioni opportune, dell'ordine di grandezza ch'era da aspettarsi, data l'imperfezione con cui vengono realizzate le condizioni teoriche.

[1] H. A. Lorentz, Rapports près. au Congres international de Physique, t. III, pagina 29; 1900.

È da notare, invero, che il Gouy (1), studiando fotometricamente le fiamme colorate, non le trovò mai, per qualsiasi ricchezza di vapori metallici, perfettamente assorbenti; e che perciò una seconda fiamma, disposta dietro un'altra eguale, accresce l'emissione totale in misura variabile, ma che non scende al disotto del valore 1,4 anche con le fiamme di forte potere luminoso.

È facile d'altra parte riconoscere che per effetto del campo, e supposto che questo separi interamente le componenti di Zeeman, l'emissione avrà luogo come se si avessero due fiamme disposte l'una dietro l'altra, per la componente centrale del *triplet*, e una sola per le laterali; mentre nel senso longitudinale ciascuna delle componenti del *doublet* avrà l'intensità della centrale del *triplet*. Noi dovremo dunque aspettarci che le emissioni totali nel senso longitudinale e nel senso trasversale siano come i numeri 2,8 e 3,4 all'incirca, e che l'eccesso nella luce trasversale (21%) sia da attribuire alle vibrazioni normali al campo, cosicchè essa dovrà presentare una polarizzazione parziale in misura di 0,6 su 3,4, cioè del 17 per cento.

Questi valori dovranno considerarsi come valori limiti, poichè per una intensità luminosa molto piccola della fiamma essa è troppo poco assorbente, e il coefficiente K di Gouy si avvicina a 2; invece, se la fiamma è molto ricca in vapori, i fenomeni previsti si attenueranno per la insufficiente separazione delle componenti prodotta dal campo. Converrà perciò, che il campo abbia un'intensità elevata quanto più è possibile, e che la fiamma abbia un'intensità luminosa nè troppo grande nè troppo piccola.

Fu appunto per non esser riuscito a trovare le condizioni più favorevoli della fiamma, ma più specialmente per la piccola intensità del campo utilizzato nelle prime prove a Messina, che mi sfuggì il ricercato fenomeno.

Nelle nuove esperienze fu adoperata una elettrocalamita Weiss eccitata dalla corrente stradale attraverso a un reostato, in modo da ottenere la massima corrente per cui l'apparecchio è costruito. Tra i poli forati, distanti cm. 1,5, fu disposta una fiamma Bunsen colorata con vapori di sodio. Mi son servito d'un tubo d'amianto inumidito con acqua salata e circondante il becco Bunsen, ovvero di alquante perline di cloruro di sodio disposte in giro alla base della fiamma, in modo che questa presenti una colorazione piuttosto tenue e sensibilmente uniforme.

La luce emessa longitudinalmente, lungo il canale dell'elettrocalamita, traversava due nicol, di cui uno mobile su di un cerchio graduato, e cadeva infine sulla metà inferiore della fenditura, assai larga, d'uno spettroscopio.

La luce emessa nel senso normale alle linee di forza, traversava invece un diaframma circolare situato all'altezza del foro dell'elettrocalamita, e

(1) Gouy; Annal. de Chimie et de Physique, serie 5ª, t. XVIII, p. 5; 1879.

quindi, per mezzo d'una serie di prismi a riflessione totale, dopo aver traversato un nicol, cadeva sulla metà superiore della fenditura spettroscopica.

Si aveva così, nel campo di visione dello spettroscopio, l'immagine larga della fenditura spezzata in due parti, sovrapposte l'una sul prolungamento dell'altra. Le due metà della immagine potevano rendersi egualmente luminose variando l'angolo dei due nicol interposti sul fascio longitudinale.

Rese eguali le due metà della immagine ed eccitando il campo, si constatò nettamente, per condizioni opportune della fiamma, che la *metà illuminata dalla luce trasversale diveniva più brillante dell'altra.*

Questo però avveniva solo quando l'unico nicol interposto sul cammino della luce trasversale lasciava passare le vibrazioni verticali (cioè normali al campo); invece l'effetto era impercettibile quando il nicol veniva rotato di 90°. Questo prova, come avevamo previsto, che sotto l'azione del campo la luce trasversale è più intensa della longitudinale, e che l'eccesso è dovuto alle vibrazioni normali al campo. Potei anche accertare, com'era da aspettarsi, che il fenomeno acquista particolare evidenza quando la fiamma è tale da rendere nettamente visibile il fenomeno d'Egoroff e Georgiewski, di cui l'osservazione è ben facile con un polariscopio di Savart.

Variando l'angolo dei due nicol interposti sul cammino della luce longitudinale, si potevano, dopo la chiusura del campo, rendere nuovamente eguali le due metà dell'immagine spettroscopica. E la lettura sul cerchio graduato permetteva di calcolare la variazione d'intensità. Si ottenne così, in taluni casi extra-favorevoli, un'alterazione del 40% nell'intensità della luce trasversale vibrante in direzione normale al campo, rispetto alla luce longitudinale; il che importa un accrescimento del 20% sulla luce totale emessa nel piano equatoriale e coincide col valore sopra previsto in base alle ricerche del Gouy.

Concludendo possiamo dire che una sorgente in un campo magnetico emette luce più intensa nella direzione normale al campo, e che l'eccedenza spetta alle vibrazioni normali al campo, nella misura prevedibile, dando ragione del fenomeno Egoroff e Georgiewski. I due fenomeni sono appunto quelli da me ritenuti indispensabili per ristabilire l'impero del secondo principio.

E così l'applicazione di questo ha avuto il successo di condurre alla previsione di due fenomeni intimamente connessi, dei quali solo il secondo era noto.

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* [1]. Nota di Alberto Chilesotti, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

## VI. — Nitrati-nitriti di piombo [2].

È noto che facendo agire il piombo, in quantità non troppo forti, sulle soluzioni del nitrato di piombo, si ottengono delle sostanze cristalline, che, per la loro composizione e per il modo di scomporsi, si possono considerare risultanti dalla unione di nitriti e nitrati basici. Come si disse già, è assai probabile che di questi numerosi composti, ai quali furono attribuite formole determinate, pochi siano combinazioni definite e che per lo più si tratti di miscugli, come ha cercato di mostrare il Peters [3].

Il problema di stabilire con certezza quali delle formole proposte corrispondano a combinazioni vere e proprie, si presenta assai difficile e non è accessibile al metodo già tentato per i nitriti. Qui sono riportate soltanto alcune esperienze preliminari intorno alla costituzione di questi composti singolari, che si riscontrano solo tra i sali del piombo e del mercurio; se come nitrati-nitriti si vogliono considerare i composti che da Ray [4] furono considerati nitriti mercuroso mercurici, come ad es. $Hg_2O$ , $2HgO \cdot N_2O_3\ 2H_2O = Hg_4(NO_3)_2.2H_2O$ (iponitrito mercuroso) e $Hg_2O.2HgO.N_2O_5 = 2Hg_2(NO_4)$ [5].

Tra i varii nitrati-nitriti del piombo presenta speciale interesse il sale $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot 2H_2O$ la cui individualità non pare si possa mettere in dubbio, poichè fu ottenuto, a quanto pare, già da Proust e da Berzelius, poscia da Peligot [6] che per primo ne determinò esattamente la composizione, e quindi da quanti altri studiarono la riduzione delle soluzioni di $Pb(NO_3)_2$ col piombo (Gerhardt, Bromeis, v. Lorenz e Peters). Quest'ultimo poi lo preparò anche per azione del $KNO_2$ sul $Pb(NO_3)_2$. Anche la sua proprietà di ricristallizzare inalterato, conferma trattarsi di un composto definito. Sarebbe questo ancora l'unico sale, oltre forse quello di mercurio più sopra citato, che si potrebbe considerare come sale neutro dell'ipotetico acido iponitrico $H_2NO_3$. Infatti $4PbO \cdot N_2O_5 \cdot N_2O_3 + 3H_2O = 4PbNO_3 + 3H_2O$. Lo stesso Peligot, dopo avere descritto i due nitrati-nitriti di piombo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(2) V. questi Rendiconti [5] XVII, 1° sem., 1908, pag. 825; ibid. 2° sem., pagg. 173, 288 e 377.

(3) Zft. f. anorg. Chem., *11*, pag. 148, (1896.)

(4) Jahresber. der Chem., 1897, pag. 975 e Journ. Chem. Soc., *71*. 337.

(5) Gerhardt, Lieb. Ann., *72*, 74 (1849); Brooks, Pogg. Ann., *66*, 63.

(6) Ann. de Chimie et de Phys. [3], *2*, 87.

da lui ottenuti, tra i quali il sale in questione, discute se questi sali si debbano considerare come derivati dell'acido iponitrico, combinato integralmente alla base, o come risultanti dalla combinazione di nitrati e nitriti basici di piombo, e conclude che quest'ultima opinione sembra la più probabile. Egli aggiunge in fine che l'acido iponitrico pare sia un acido *doppio*, simile all'iposolforoso, ma assai più labile di questo.

Per risolvere la questione assai interessante della esistenza di ioni iponitrici, era anzitutto necessario stabilire se in questi nitrati-nitriti l'azoto nitroso-nitrico faccia parte di un anione complesso, poichè si poteva anche dubitare che l' $NO'_2$ formasse col piombo un catione complesso. Essendo il sale poco solubile nell'acqua fredda (secondo Gerhardt se ne scioglie 1 parte in 80 parti di acqua a 23°), ed essendo noto che si scioglie molto meglio nell'acido acetico, sia diluito che concentrato, senza scomporsi (Peligot), si cercò di studiarlo in soluzione leggermente acetica. Prima conveniva però vedere come l'acido acetico agiva da dissolvente. Allo scopo si agitò un eccesso del sale con acido acetico di varia concentrazione fino a saturazione alla temperatura costante di 13°,2-13°,4 e si determinò nella soluzione l'ossido di piombo. Riportiamo qui sotto i risultati:

| Normalità dell'acido acetico | ($H_2O$ distill.) 0 | 0,05 | 0,100 | 0,25 | 0,5 | 0,75 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gr. PbO in 20 $cm^3$ di sol. | 0,1202 | 0,2646 | 0,437 | 1,090 | 1,938? | 3,1748 |
| Lo stesso valore calcolato | — | 0,2083 | 0,4166 | 1,042 | 2,083 | 3,125 |

Il sale sperimentato era un prodotto fornitoci da Merck per nitrito di piombo e che invece all'analisi mostrò contenere 72,91 % Pb, 7,58 % $NO'_2$ e 4,61 % N totale, ossia $Pb : NO_2 = 1 : 0{,}467$ $Pb : (NO'_3 + NO'_2) = 1 : 0{,}93$. Era quindi il sale da noi studiato con un piccolo eccesso di PbO e di nitrato. Tenendo conto di questi dati analitici, e supponendo che l'acido acetico agisca da dissolvente trasformando il sale secondo l'equazione:

$$4PbO \,.\, N_2O_5 \,.\, N_2O_3 \,.\, 3H_2O + 4HO_2C \,.\, CH_3 =$$
$$= 2Pb(C_2H_3O_2) + Pb(NO_3)_2 + Pb(NO_2)_2 + 5H_2O\,,$$

si calcolarono i valori della terza serie. Non potendosi calcolare quanto sale basico indecomposto andasse in soluzione, indipendentemente dall'azione dell'acido acetico, l'accordo è sufficiente per dimostrare che nella soluzione non si ha il sale basico inalterato, ma un miscuglio di 2 mol. di acetato, 1 di nitrato ed 1 di nitrito di piombo. Anche lo studio di una soluzione contenente nitrato e nitrito neutro di piombo nei rapporti molecolari era però interessante in quanto poteva mostrare se e quali complessi si formano tra il nitrato ed il nitrito. Conveniva però anzi tutto procurarsi il sale

$Pb(NO_3)_2\ Pb(NO_2)_2\ 2Pb(OH)_2 . 2H_2O$ puro, ciò che ci riuscì facilmente ricristallizzando dall'acqua calda il sale di Merck precedentemente ricordato. Il sale cristallizzato in grandi scaglie cristalline, di colore giallo-solfo, aveva la seguente composizione:

| | % PbO | % $NO_2$ | % N totale |
|---|---|---|---|
| Trovato. . . . . | 77,80 | 8,10 | 4,90 |
| Calcolato . . . . . | 77,68 | 8,02 | 4,89 |

Se ne fece una soluzione saturandone a 12-13° l'acido acetico 0,25 n. La soluzione gialla così ottenuta fu analizzata. A questo proposito notiamo che essendosi osservato non potersi usare il solito metodo di Raschig, in presenza dell'acido acetico, per dosare il residuo nitroso $NO_2'$, si applicò invece con

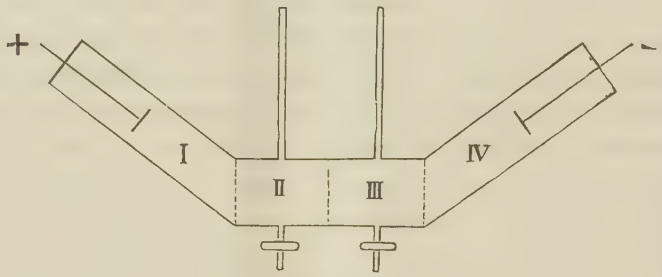



Fig. 1.

buon risultato il metodo Lunge, lasciando cadere il nitrito (dopo eliminato il piombo) nel permanganato $^1/_{10}$ n. scaldato verso 50° ed acidificato con $H_2SO_4$; 20 $cm^3$ di soluzione contenevano gr. 1,0935 di PbO, 0,1086 di $NO_2'$ e 0,0698 di azoto totale, ossia $Pb:NO_2' = 1:0,481$ $Pb:N = 1:1,013$. Questa soluzione servì per determinare le variazioni di concentrazione del piombo, di $NO_2'$ ed $NO_3'$ al catodo ed all'anodo durante l'elettrolisi. È noto in fatti che queste determinazioni forniscono indizi preziosi intorno alla costituzione dei sali.

L'apparecchio usato era lo stesso già descritto dal dott. Borelli nel suo interessante lavoro sulla costituzione di alcuni composti mercurici (1) e rappresentato schematicamente nella fig. 1. Era costituito cioè da quattro tubi di vetro tenuti insieme per mezzo di armature metalliche, e costituenti quattro scompartimenti, separati da diaframmi di carta pergamenata, compressa tra i dischi metallici delle armature. La soluzione da studiare riempiva gli scompartimenti mediani II e III, mentre gli estremi I e IV, aperti superiormente,

(1) R. Accademia delle Scienze di Torino, Memorie, Serie II$^a$, 4°. *58*, (1906-07) pagg. 48-56, fig. 6.

e separati il I dal II ed il IV dal III mediante i diaframmi, contenevano gli elettrodi di platino liscio in una soluzione di acetato di zinco, della stessa densità della soluzione studiata (1,057). Questa disposizione è necessaria per evitare che la soluzione di nitrito e nitrato venga a contatto degli elettrodi, dove gli ioni $NO_2'$ ed $NO_3'$ subirebbero alterazioni tali da non permettere alcuna conclusione dalla variazione delle loro concentrazioni. Questa esperienza preliminare si fece elettrolizzando la soluzione per un'ora e 10′ con un'intensità di circa 0,100 Amp.; nel voltametro ad argento intercalato si depositarono gr. 0,4722 di Az. corrispondenti a 7,040 Amp. minuti.

Terminata l'elettrolisi, furono raccolti separatamente i liquidi dei quattro scompartimenti, ne furono misurati i volumi, e dalle analisi di diverse porzioni si dedussero i seguenti valori:

| | gr. PbO | gr. $NO'_2$ | gr. N totale | Pb : $NO'_2$ | Pb : N | N : $NO'_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nello spazio I anodico | 0,0279 | 0,0303 | 0,0353 | 1:5,206 | 1:20,09 | 1:0,261 |
| » » II » | 3,773 | 0,3929 | 0,2653 | 1:0,5042 | 1:1,12 | 1:0,4504 |
| » » I + II » | 3,8009 | 0,4232 | 0,3006 | 1:0,5379 | 1:1,2627 | 1:0,4294 |
| » » III catodico | 3,715 | 0,3456 | 0,2014 | 1:0,450 | 1:0,861 | 1:0,5233 |
| » » IV » | 0,2521 | 0,0012 | 0,0007(*) | 1:0,0230 | 1:0,046 ? | 1:0,5 ? |
| » » III + IV » | 3,9671 | 0,3468 | 0,2021 | 1:0,4233 | 1:0,809 | 1:0,5234 |
| Nella soluzione positiva . . . | — | — | — | 1:0,481 | 1:1,013 | 1:0,4748 |

(*) L'azoto totale non si potè determinare, perchè troppo poco; si ammise quindi che fosse passato solo per diffusione ed in quantità tale che $N : NO'_2 = 1 : 0,5$.

Questa 1ª esperienza orientativa mostrava già che l'ione $NO_2'$, o le molecole neutre $Pb(NO_2)_2$, non formano cationi complessi col piombo, poichè nella soluzione di acetato di zinco dello spazio IV catodico era passato tanto poco $NO_2'$ rispetto al piombo immigrato da doversi ammettere che al passaggio di $NO_2'$ avesse contribuito solo la diffusione. L'analisi della soluzione di acetato di zinco dello spazio anodico I dimostra che vi sono immigrati più ioni $NO_3'$ che $NO_2'$, come risulta dal rapporto $N : NO_2'$, e che quindi questi due ioni si muovono, per lo meno nella massima parte, indipendentemente uno dall'altro, ed in modo corrispondente alla più forte dissociazione del $Pb(NO_3)_2$ ed alla maggiore mobilità dell'ione $NO_3'$.

La quantità di piombo trasportata nello spazio I, se non esclude che il piombo faccia parte di anioni complessi, mostra tuttavia che la corrente deve venire trasportata solo in piccola proporzione da tali ioni.

Le variazioni di concentrazione degli spazî II e III confermano le precedenti deduzioni, mostrando che gli ioni $NO_2'$ ed $NO_3'$ si muovono verso l'anodo e che gli $NO_3'$ migrano dallo spazio catodico in quantità maggiore degli $NO_2'$, come si vede dal confronto dei rapporti $N : NO_2$ nelle soluzioni I + II,

III + IV e nella primitiva. Nelle soluzioni II e III questo rapporto s'è pure spostato nello stesso senso, ed i rapporti $Pb:NO_2$ e $Pb:N$ hanno nella soluzione anodica un valore minore, nelle catodiche maggiore che nella primitiva, poichè dall'anodo emigra il piombo verso il catodo ed insieme con questo anche dello zinco, che entra dallo spazio I nel II. Nello stesso tempo migrano gli ioni $NO_2'$ ed $NO_3'$ dallo spazio III nel II ed in quantità maggiore del piombo che esce. Quindi anche restando neutra la soluzione II, vi si trova più $NO_2'$ ed $NO_3'$ che non corrisponda al sale neutro $Pb^{\cdot\cdot}$, poichè il rimanente dei cationi è dato dallo zinco. Analogamente si può dire dello spazio III catodico dove sono immigrati dallo spazio IV degli anioni acetici, in quantità maggiore degli ioni acetici usciti, poichè nella soluzione III gli ioni acetici non contribuiscono che in piccola parte al trasporto della corrente positiva. La presenza di acetato di piombo nella soluzione di nitrato e nitrito, rende meno chiari i risultati delle esperienze, poichè non è esclusa la possibilità che si formino ioni complessi per azione dell'acetato sul nitrato e sul nitrito, e poichè anche l'acetato prende parte al trasporto della corrente. Perciò nella seguente esperienza si adoperò una soluzione ottenuta mescolando due soluzioni di $Pb(NO_2)_2$ e di $Pb(NO_3)_2$ puro in rapporti tali che la soluzione risultante fosse 0,1 tanto rispetto a $\frac{Pb(NO_2)_2}{2}$ che rispetto a $\frac{Pb(NO_3)_2}{2}$. Essa fu analizzata, e si trovò che conteneva 0,2232 gr. PbO in 10 cm³, 0,08989 $NO_2'$ in 20 cm³ e 0,0568 gr. di azoto totale in 20 cm³. Nella soluzione si avevano quindi i rapporti $Pb:NO_2' = 1:0,975$; $Pb:N = 1:2,02$. Il nitrito aveva subìto una leggera ossidazione, ma il rapporto $N:NO_2' = 1:0,483$ era sufficientemente vicino ad 1 : 0,5, come si richiederebbe per la formazione dell'iponitrito o di un anione complesso $[NO_2 . NO_3]''$. La densità della soluzione era 1,0265 a 17°. Fu elettrolizzata nello stesso apparecchio usato precedentemente. Lo spazio I e IV contenevano al principio dell'elettrolisi 100 cm³ di una soluzione di acetato di zinco della stessa densità della soluzione di piombo. Di quest'ultima soluzione si introdussero 73 cm³ nello spazio II e cm³ 72 nello spazio III. Gli elettrodi erano di platino, e l'anodo era immerso nella soluzione I, il catodo nella IV. Dopo l'elettrolisi si fecero uscire i liquidi più completamente che fosse possibile, e si ottenne dallo spazio I cm³ 100, dal II 72, dal III 71,3 e dal IV 98 cm³. Da questi dati sembra anzi tutto che non abbia avuto luogo elettrostenolisi, poichè in questo caso avrebbe dovuto aumentare il volume della soluzione catodica. L'analisi delle singole soluzioni diede i seguenti risultati:

| | gr. PbO | gr. $NO'_2$ | gr. N | Pb : $NO'_2$ | Pb : N | N : $NO'_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nello spazio I anodico | 0,0187 | 0,0373 | 0,0351 | 1:9,65 | 1:29,80 | 1:0,309 |
| » » II » | 1,4470 | 0,3120 | 0,2032 | 1:1,045 | 1:2,230 | 1:0,468 |
| » » I+II » | 1,4657 | 0,3493 | 0,2383 | 1:1,155 | 1:2,581 | 1:0,447 |
| prima della elettrolisi . . . | 1,6293 | 0,3281 | 0,2074 | 1:0,975 | 1:2,02 | 1:0,483 |
| Differenza . . . . . | — 0,1636 | + 0.0212 | + 0,0309 | | | |
| Nello spazio III catodico | 1,5060 | 0,3024 | 0,1775 | 1:0,972 | 1:1,871 | 1:0,519 |
| » » IV » | 0,2574 | 0,0015 | 0,001 ? | 1:0,028 | 1:0,06 ? | — |
| » » III+IV » | 1,7634 | 0,3039 | 0,1776 | 1:0,835 | 1:1,607 | 1:0,5197 |
| prima della elettrolisi . . . | 1,607 | 0,3236 | 0,2045 | 1:0,975 | 1:2,02 | 1:0,483 |
| Differenza . . . . . | + 0,1564 | — 0,0197 | — 0,0269 | | | |

| | | gr. PbO | gr. $NO'_2$ | gr. N totale |
|---|---|---|---|---|
| In tutta la soluzione erano contenuti | prima dell'esperienza | 3,236 | 0,6517 | 0,4119 |
| | dopo l'esperienza | 3,229 | 0,6532 | 0,4120 |

Questi ultimi dati mostrano anzi tutto che i risultati delle esperienze sono attendibili. Il disaccordo osservato deriva oltre che dagli errori analitici, dalle piccole quantità di liquido rimaste aderenti alle pareti ed ai diaframmi. La più forte discordanza del piombo devesi attribuire al fatto che una piccola parte di esso si sarà depositata al catodo insieme allo zinco. In fatti anche l'anodo era coperto d'un sottilissimo strato di $PbO_2$, ciò che dimostrava che il piombo c'era arrivato, almeno prevalentemente, per diffusione. L'esame degli altri dati conferma le deduzioni dell'altra esperienza. Risulta cioè che cationi complessi contenenti $NO'_2$ non prendono parte al trasporto della corrente, e che quindi il nitrato e nitrito di piombo non formano un sale complesso $(Pb\,NO_2)\cdot NO'_3$ o $[Pb(NO_2)_2\,Pb]^{\cdot\cdot}\,(NO'_3)_2$ come si sarebbe potuto dubitare. In fatti nello spazio catodico IV non si trova che quel po' di $NO'_2$ che può esservi passato per diffusione. Il rapporto $N : NO_2$ nelle diverse soluzioni, mostra che gli ioni $NO'_3$ prendono parte molto più forte che gli ioni $NO'_2$ al trasporto della corrente negativa, e che quindi queste due specie di ioni possono coesistere una in presenza dell'altra senza dare anioni complessi come $[NO_3\,.\,NO_2]''$ o dell'acido iponitrico $(NO_3)''$ o $[N_2O_5]''$ ecc. Non è escluso però che pochi anioni di questo genere stiano in equilibrio con una forte quantità di ioni liberi $NO'_2$ e $NO'_3$.

Per quanto la quantità di piombo passata nello spazio anodico fosse relativamente piccola rispetto a quella degli anioni, non si può tuttavia escludere che, oltre la diffusione, abbiano contribuito anche anioni complessi contenenti piombo, a trasportare questo metallo dallo spazio II al I.

Per vedere se effettivamente il nitrato si combina al nitrito, sia pure in piccola proporzione, per dare anioni complessi, ciò che non si poteva escludere dalle precedenti esperienze, si ricorse ad un ingegnoso metodo usato con successo da Miolati (1) nello studio degli acidi complessi. Esso consiste nel determinare le variazioni della conducibilità elettrica specifica della soluzione di un sale, quando l'acqua di detta soluzione venga sostituita con quantità crescenti della soluzione, di determinata concentrazione, di un altro sale. Se i due sali si combinano per dare una combinazione complessa, la conducibilità specifica varierà secondo una certa funzione della quantità della soluzione aggiunta. Quando però si sarà aggiunto tanto del secondo sale, quanto corrisponde alla formazione del sale complesso, per ulteriore aggiunta del secondo sale la conducibilità aumenterà, ma secondo un'altra funzione, diversa dalla prima, poichè sarà diversa la natura e la quantità degli ioni formati per ogni volume della soluzione aggiunta. La curva che rappresenta la variazione della conducibilità, col variare della quantità del sale II aggiunto alla soluzione di una determinata quantità del sale I, presenterà quindi una variazione di direzione nel punto in cui nella soluzione si hanno quantità dei due sali che stanno tra loro nello stesso rapporto che nel sale complesso formato. Il flesso indica dunque, non solo la formazione del sale complesso, ma, essendo note le concentrazioni ed i volumi delle soluzioni adoperate, anche il rapporto in cui ha luogo la combinazione dei singoli sali. È evidente che questo metodo, che è sostanzialmente lo stesso, usato già da Kohlrausch, Whithney, Miolati ecc., come indicatore per determinare la basicità degli acidi, non darà risultati netti che quando non abbia luogo contemporaneamente più d'un processo di combinazione tra i componenti, e quando il composto formato non sia labile.

Nel nostro caso fu preparata una serie di soluzioni, ottenute mescolando 10 $cm^3$ di una soluzione di $\frac{Pb(NO_2)_2}{2}$ 0,113 n. con volumi crescenti da 0, 1, 2, 3, ecc. a 14 $cm^3$ di una soluzione 0,150 n. di $\frac{Pb(NO_3)_2}{2}$, e diluendo tutti i diversi miscugli a 25 $cm^3$. La conducibilità di queste soluzioni fu misurata circa 12 giorni dopo la preparazione, poichè altrimenti, come fu dimostrato dal Miolati, le determinazioni possono dare risultati erronei, in causa della lentezza con cui si formano certe combinazioni complesse. Nella tabella seguente sono riportati i risultati delle misure eseguite. Nella prima

(1) J. f. pr. Chem. N. F. *77*, pag. 417 (1908).

serie sono riferiti i cm³ della soluzione di $Pb(NO_3)_{2/2}$ 0,15 n. contenuti in 25 cm³ di ogni soluzione. E trovandosi costantemente in questo volume di soluzione 10 cm³ di soluzione 0,113 n. di $Pb(NO_2)_{2/2}$, così per ogni soluzione, contenente $n$ cm³ di $Pb(NO_3)_2$ si calcola quante mol. $x$ di $Pb(NO_3)_2$ si trovano per 1 mol. di $Pb(NO_2)_2$, secondo l'espressione $x = \frac{n\,0.00015}{0,00113}$.

I valori di questo rapporto sono dati nella terza serie; $x$ sono le conducibilità specifiche in Ohm. rec. intern. a 25°.

| Cm³ $Pb(NO_3)^2$ 0,15 $n$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x.10^3$ | 2,9061 | 3,3435 | 3,7716 | 4,1947 | 4,6577 | 5,0831 | 5,5129 | 5,3982 |
| Mol. $Pb(NO_3)_2$ per 1 mol. $Pb(NO_2)_2$ | 0 | 0,1327 | 0,2555 | 0,3982 | 0,5309 | 0,6637 | 0,7964 | 0,9292 |

| Cm³ $Pb(NO_3)^2$ 0,15 $n$ | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x.10^3$ | 6,484 | 6,846 | 7,240 | 7,650 | 8,066 | 8,497 | 8,902 |
| Mol. $Pb(NO_3)_2$ per 1 mol. $Pb(NO_2)_2$ | 1,0619 | 1,1947 | 1,3274 | 1,4602 | 1,5929 | 1,7256 | 1,8584 |

La curva della fig. 2 ha per ascisse il numero dei cm³ di $Pb(NO_3)_2$, per ordinate le conducibilità specifiche. La linea punteggiata incontra ad angolo retto l'asse delle ascisse nel punto in cui la composizione della soluzione corrisponde al rapporto $Pb(NO_3)_2 : Pb(NO_2)_2 = 1 : 1$. E la stessa linea incontra la curva quasi nello stesso punto in cui essa presenta una variazione nell'andamento. La curva però, nell'andamento generale, si scosta assai poco da una retta, quale dovrebbe essere se i due sali non agissero uno sull'altro. Quindi si può dedurre che per la maggior parte il nitrato ed il nitrito sono liberi nella soluzione, come viene confermato dalle precedenti esperienze. Di più la curva non ha l'andamento tipico del caso in cui si formi un solo composto complesso, poichè in tal caso essa sarebbe costituita da due tratti di retta che formano un angolo più o meno ottuso nel punto corrispondente alla composizione del sale complesso. Qui invece pare si abbiano due tratti di curva che si incontrano nel punto considerato, ciò che lascerebbe supporre che non fosse un singolo fenomeno che influenza la conducibilità, ma che avesse luogo una reazione più complicata. Ad ogni modo, coincidendo la variazione d'andamento della curva col rapporto $Pb(NO_3)_2 : Pb(NO_2)_2 = 1 : 1$, è probabile che, quantunque in piccola proporzione, si formi un sale complesso con tali proporzioni di componenti. Ed essendosi reso poco probabile con le precedenti esperienze che si formino cationi complessi, si dovrebbe dedurre che esiste un anione complesso contenente $NO_2'$ ed $NO_3'$ nel rapporto 1 : 1, e quindi la possibilità che l'ione formato sia uno di quelli dell'acido iponitrico $(NO_3)''$, $(NO_4)''''$ o $(N_2O_5)''$ o $(N_4O_9)''$ o simili. Non si può

da un semplice indizio abbastanza vago venire a deduzioni concrete, ma ritengo che valga la spesa di cercare con ulteriori studî la conferma della possibilità ora intravvista. Se in fatti si potesse con certezza dimostrare la esistenza di un anione risultante dalla combinazione degli ioni $NO_2'$ ed $NO_3'$

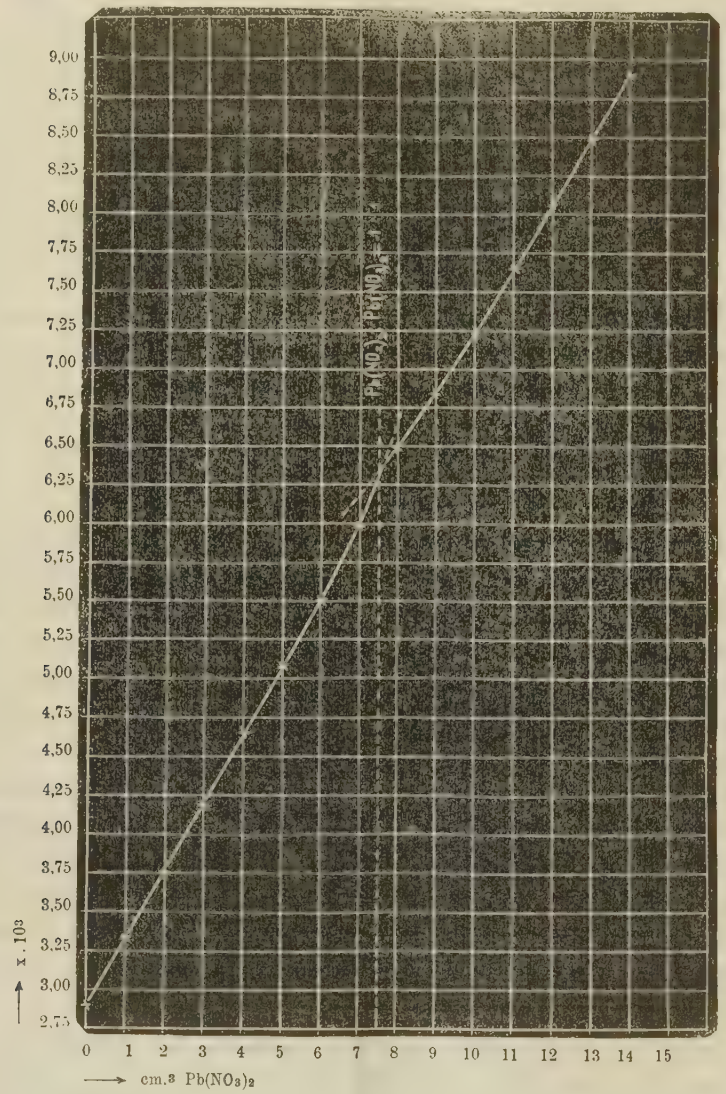



Fig. 2.

nel rapporto 1 : 1, si presenterebbe un altro problema molto interessante, e non ancora risolto, se cioè sia possibile che nello stesso ione possa coesistere l'azoto tri- e pentavalente, come per es. $(NO_2 . NO_3)''$, o se questo non si debba trasformare tosto nel suo isomero $(N_2O_5)''$ dell'azoto tetravalente od in un altro ione dell'acido iponitrico. E perciò ho appunto intenzione di prose-

guire queste ricerche. Ora, prima di finire, ricorderò che ho anche tentato di ottenere allo stato solido il nitrato-nitrito neutro da soluzioni contenenti $Pb(NO_2)_2$ e $Pb(NO_3)_2$ nel rapporto molecolare.

Le soluzioni furono ottenute facendo agire i vapori nitrosi (sviluppati da $HNO_3$ d. 1,3 con $As_2O_3$), che secondo Lunge devono contenere NO ed $N_2O_3$, ossia poco $NO_2$ con un eccesso di NO, sull'idrato di piombo in sospensione nell'acqua raffreddata con ghiaccio. In questa reazione, già sperimentata da Fritzsche (1), l'idrato di piombo si scioglie facilmente, dando una soluzione gialla, che si scompone facilmente sviluppando NO. Per limitare la scomposizione, si arrestò l'azione dei vapori nitrosi quando ancora si aveva un residuo di ossido di piombo indisciolto. In una di tali soluzioni si trovò che $Pb : NO_2 = 1 : 1{,}1135$ e $Pb : N = 1 : 1{,}972$; in un'altra $Pb : NO_2 = 1 : 1{,}194$ e $Pb : N = 1 : 1{,}992$. Per evaporazione sull'acido solforico a $-10° + 6°$ si separarono grossi cristalli di colore giallo-ambra, trasparenti, apparentemente ottaedrici. Contenevano 68,06 % PbO e 1,81 % $NO_2$, ossia $Pb : NO_2' = 1 : 0{,}1285$.

Da un'altra soluzione evaporata allo stesso modo, ma a 15°-20°, si separarono diverse frazioni di cristalli simili ai precedenti; la seconda frazione conteneva 69,67 % PbO e 4,90 % $NO_2$ $Pb : NO_2' = 1 : 0{,}341$.

Anche l'analisi di altri cristalli ottenuti da una soluzione contenente un eccesso di $Pb(NO_2)_2$ non diede migliori risultati. Non si ottenne cioè alcun composto definito, ma dei miscugli di nitrato e nitrito neutro in proporzioni diverse, e con meno nitrito di quanto corrisponderebbe al composto $Pb(NO_3)_2 . Pb(NO_2)_2$ cercato. Da queste esperienze sembra quindi che anche il composto, al quale secondo Gomès e Gerhardt (2) spetterebbe la formola $3Pb N_2O_4 . Pb N_2O_6 . 4H_2O$, non sia che un miscuglio, come già aveva ammesso Peligot.

Resterebbe ora a spiegare come, contrariamente al comportamento dei sali neutri, si formino così facilmente i nitrati-nitriti basici in presenza di un eccesso di ossido di piombo. Si potrebbe pensare che solo in presenza di ioni OH' sia stabile l'anione dell'acido iponitrico, per es. $NO_3''$ o $N_2O_6''''$, il quale anche per effetto di una piccola concentrazione di ioni H' si scomporrebbe nel senso $2NO_3'' + 2H^{\cdot} \longrightarrow NO_2' + NO_3' + H_2O$. Ma per verificare questa supposizione si richiedono altre esperienze, che intendo appunto di eseguire.

(1) J. pr. Chem., *19*, 179.
(2) C. R. *34*, 187. J. B. 1852, pag. 396.

Chimica — *Equilibrî negli stereoisomeri della santonina* [1]. Nota di Mario Levi-Malvano e Antonio Mannino, presentata dal Socio Paternò.

Nella ricca serie dei derivati della santonina studiati dal Cannizzaro e dai suoi allievi, s'incontrano fra altri due gruppi interessanti di stereoisomeri: gli acidi santonosi e le desmotroposantonine. L'acido santonoso contiene due atomi di carbonio asimmetrici, non simili; teoricamente dovrebbero dunque esistere i quattro isomeri

$$d_1\,d_2\,,\ l_1\,l_2\,,\ d_1\,l_2\,,\ l_1\,d_2$$

due a due antipodi, e i due inattivi

$$(d_1\,d_2\,,\ l_1\,l_2)\ \text{e}\ (d_1\,l_2\,,\ l_1\,d_2).$$

Inoltre potrebbero esistere le quattro forme parzialmente attive

$$\begin{aligned}(d_1\,d_2\,,\ d_1\,l_2) &= r_2\,d_1\\ (d_1\,d_2\,,\ l_1\,d_2) &= r_1\,d_2\\ (l_1\,l_2\,,\ d_1\,l_2) &= r_1\,l_2\\ (l_1\,l_2\,,\ l_1\,d_2) &= r_2\,l_1\,.\end{aligned}$$

La desmotroposantonina contiene, secondo la formola più probabile, tre atomi di carbonio asimmetrici dissimili: dovrebbero dunque esistere otto forme attive e quattro inattive, e potrebbero esistere ventiquattro forme parzialmente attive.

Alla possibile esistenza di questi cosiddetti « racemi parziali » accennò pel primo E. Fischer [2], il quale però da esperienze fatte con acidi mannonico e gluconico ottenne risultati negativi.

Invece il Ladenburg [3] ed i suoi collaboratori ottennero: *r*-pirotartrato di chinina, racemato di stricnina, *r*-bitartrato di *β*-pipecolina.

Oltre questi tre composti che, come sali, si possono considerare come un caso speciale nella categoria dei racemi parziali, il solo A. Andreocci [4], per quanto ne sappiamo noi, ottenne un racemo parziale per fusione e successiva cristallizzazione dall'alcool, o per semplice cristallizzazione della miscela di due acetildesmotroposantonine stereoisomere, una destrogira fusibile

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.
(2) Ber. chem. Ges. 27, 3225, 1894.
(3) Ber. Chem. Ges. 31, 927, 1898; 32, 50, 1899.
(4) Gazz. chim. it. 29, a. 513, 1899.

a 156°, l'altra levogira fusibile a 154°, però non appartenenti alla medesima coppia di antipodi.

F. Millosevich (1) dice che ottenne da questo racemo bei cristalli con faccie che si prestano a discrete misure: sono emimorfi e appartengono al sistema monoclino; invece delle due forme attive, che generano il racemo parziale, una sola, trimetrica, si mostrò adatta a misure cristallografiche: dall'altra, malgrado ripetuti tentativi con diversi solventi, non fu possibile ottenere che aghi sottili non terminati all'estremità.

Gli altri racemi ottenuti nel gruppo della desmotroposantonina sono:

la desmotroposantonina e l'acetildesmotroposantonina inattive, che si ottennero in cristalli piccolissimi inadatti a misure goniometriche;

l'etildesmotroposantonina racemica, pure non studiata cristallograficamente; una sola delle due forme attive, la etilisodesmotropo fu ottenuta in tavole monocline emimorfe.

In conclusione ritroviamo qui il caso, molto frequente in chimica organica, della difficoltà di sapere con certezza se le combinazioni inattive sono veri racemi o conglomerati o pseudoracemi. Questa difficoltà ha provocato appunto alcuni anni or sono una discussione (2) sui criterî più adatti alla diagnosi degli inattivi, e se ne concluse che i migliori metodi siano le misure cristallografiche e le determinazioni di peso specifico, ma che, sia per l'uno che per l'altro, nella grandissima maggioranza dei casi manca il materiale adatto ad ottenere risultati netti.

In seguito a ciò, il Roozeboom mostrò come la determinazione delle curve di solubilità e delle curve di fusione delle miscele dei due enantiomorfi permetta di stabilire rigorosamente l'esistenza di un racemo nei limiti di temperatura, che comprendono quelle curve. Dopo di lui G. Bruni (3) indicò nella determinazione delle curve crioidratiche di miscele di racemi e dei loro componenti, un altro metodo adatto alla diagnosi degli inattivi nei limiti delle temperature crioitratiche. Adriani (4) poi mostrò come lo stesso metodo usato con solventi fusibili a temperature diverse permetta di stabilire entro limiti abbastanza ristretti di temperatura il punto di transizione di un racemo.

Questi metodi, pur così sicuri e fecondi, non hanno finora provocato molti lavori sperimentali: noi ne conosciamo soltanto uno di Centnerswer (5), due di Adriani (6), uno di Smits (Lieb. Ann. 325. 344 (1902)) e uno di Bruni (Gazz. Chim. 35. B. 111). Tutti studiano casi di stereomeri a uno e a due atomi

(1) Rend. Acc. Lincei, 17; 17 gennaio 1904.
(2) v. Ladenburg, Ber. chem. Ges. 32, 864.
(3) Rend. Acc. Lincei, 1899, 332, 4 aprile.
(4) Z. phys. 36, 168, 1901.
(5) Z. phys. ch. 29, 715, 1892.
(6) Z. phys. ch. 33, 415, 1900 e 36, 168, 1901.

di carbonio asimmetrici. Nell'intento di aumentare il materiale sperimentale intorno a quest'argomento, noi abbiamo studiato alcuni casi nel gruppo della desmotroposantonina a tre atomi di carbonio e dell'acido desmotroposantonoso a due atomi di carbonio asimmetrici.

In questa prima Nota comunichiamo i risultati ottenuti colle miscele degli stereomeri seguenti:

1. Iso- e levoacetildesmotroposantonina.
2. Acetildesmotroposantonina e acetillevodesmotroposantonina.
3. Acetildesmotroposantonina e acetilisodesmotroposantonina.
4. Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.
5. Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.

Il caso dell'acido desmotroposantonoso è particolarmente interessante per le seguenti ragioni. L. Francesconi nella sua bella monografia sulla santonina dice che dell'acido desmotroposantonoso si conoscono tre isomeri otticamente attivi:

Ac. isosantonoso . . . . . $\alpha_D = +74$ . p. f. = 179°
Ac. levosantonoso . . . . . $\alpha_D = -74$ . p. f. = 179°
Ac. desmotroposantonoso . . . $\alpha_D = -53$ . p. f. = 175°

Supponendo ora $d_1 > d_2$ e che gli acidi destro e levo formino la coppia d'antipodi

$$(d_1\, d_2)\,,\ (l_1\, l_2)\,,$$

l'acido desmotropo corrisponderebbe a $l_1\, d_2$; mancherebbe perciò solo $d_1\, l_2$. Però A. Andreocci, per una serie di buone ragioni, di cui ci limitiamo a ricordare questa, che i cristalli del derivato etilico dell'acido presentano uno sviluppo di forme perfettamente oloedrico, propendeva a credere che l'acido desmotroposantonoso fosse un racemo parziale; e in questo caso potrebbe rappresentarsi col seguente schema

$$l_1\, l_2 + d_1\, l_2 = r_1\, l_2\,.$$

La costruzione di un diagramma di stato non può qui risolvere rigorosamente la questione, perchè manca una delle due forme attive: può però aiutare a risolverla.

L'apparecchio adoperato per la determinazione del punto di fusione delle miscele era costituito da una provetta immersa in un bagno d'olio di vaselina; tanto la provetta quanto il bagno muniti di agitatore e di termometro. Il termometro, immerso nella provetta, era diviso in quinti di grado.

Le miscele eran fatte partendo da una quantità pesata di una delle due forme e aggiungendo ogni volta una quantità pesata dell'altra forma, fondendo il tutto ed eseguendo la determinazione sul miscuglio risolidificato.

Noi intendiamo per punto di fusione la temperatura in cui spariscono gli ultimi cristalli del solvente. Nei casi da noi studiati questo punto si poteva osservare molto bene procedendo con precauzione, arrestando per qualche minuto la temperatura un grado circa sotto il punto di fusione osservato una prima volta con approssimazione, e aumentando poi la temperatura molto lentamente di quinto in di quinto grado, col tenere il termometro esterno un paio di gradi solo al disopra del termometro interno. Ogni determinazione, del resto, era ripetuta due volte.

Nel raffreddamento si osservò in genere una surfusione di quattro a cinque gradi, la quale cessava però solo agitando il liquido continuamente; lasciando il liquido in riposo, la surfusione durava fino a temperatura ordinaria non solo, ma si otteneva una gelatina limpida, trasparente, uguale in apparenza al liquido.

*Iso- e levoacetildesmotroposantonina.*

Furono preparate secondo Andreocci [1], e purificate per ripetute cristallizzazioni dall'alcool; si ottennero in cristallini bianchi prismatici, lucenti.

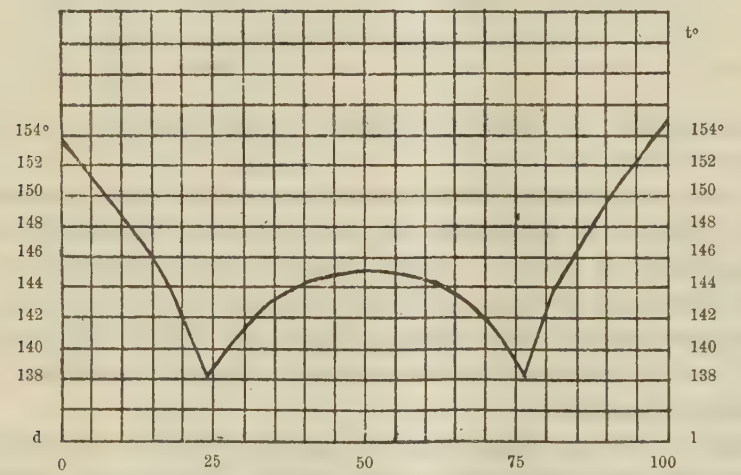



Diagramma I.

I dati e i risultati ottenuti sono raccolti nella tabella seguente e riportati nel diagramma I; nella seconda colonna della tabella ci sono le quantità adoperate delle due forme attive *d* ed *l* in grammi, nella terza le stesse quantità in percentuali nella quarta le temperature di fusione *t*° osservate.

[1] Gazz. chim. it. 28, t. 529, 1898.

| | Quantità adoperate | | Percentuale | | $t°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $d$ | $l$ | $d$ | $l$ | |
| 1 | — | — | 100 | 0 | 153°,6 |
| | — | — | 100 | 0 | 153°,8 |
| 2 | 1,4508 | 0,2445 | 86 | 14 | 146°,6 |
| 3 | 1,3142 | 0,2602 | 83,5 | 16,5 | 143°,8 |
| | | | | | 143°,8 |
| 4 | 1,3142 | 0,4024 | 77 | 23 | 138°,8 |
| | | | | | 138°,8 |
| 5 | 1,3142 | 0,6586 | 67 | 33 | 142°,6 |
| | | | | | 142°,6 |
| 6 | 1,3142 | 0,9320 | 58,5 | 41,5 | 144°,4 |
| 7 | 1,3142 | 2,0795 | 39 | 61 | 144°,2 |
| | | | | | 143°,8 |
| 8 | 0,3450 | 1,4976 | 18,5 | 81,5 | 143°,6 |
| | | | | | 143°,8 |
| 9 | 0,1450 | 1,4976 | 9 | 91 | 149°,8 |
| | | | | | 149°,8 |
| 10 | — | — | 0 | 100 | 154°,6 |
| | | | | | 154°,6 |

Come punto di fusione del racemo è stato ammesso 145°, valore dato da Andreocci.

I due punti eutectici furono osservati un paio di volte, disponendo le cose in modo che la temperatura nel bagno di olio di vaselina discendesse regolarmente di un grado al minuto, e badando che la cristallizzazione della miscela cominciasse presto e procedesse regolarmente: tutte e due le volte il termometro immerso nella miscela, disceso già fino a 137°, risalì fino a 138°, e vi si mantenne costante per qualche minuto riprendendo poi a discendere regolarmente.

Come si vede dal diagramma, la reciproca solubilità del racemo con ciascuna delle due forme attive è quasi uguale. Teoricamente dovrebbe il corpo con punto di fusione più basso, in questo caso il racemo, essere più solubile. Questo, che è un fenomeno generale in un sistema di due corpi, è stato verificato da Centnerswer e da Adriani nei casi da loro studiati, con differenze però di punto di fusione più forti assai che non quella presente.

*Acetildesmotroposantonina e acetillevodesmotroposantonina.*

A. Andreocci (l. c.) ottenne da questi due stereomeri il racemo parziale studiato da F. Millosevich. I dati da noi ottenuti, riportati nel diagramma II, dimostrano che nei limiti delle curve di fusibilità i due stereomeri non dànno altro che miscugli.

Nel diagramma II e nella tabella, *l* rappresenta l' acetillevodesmotropo, e *l'* l' acetildesmotroposantonina.

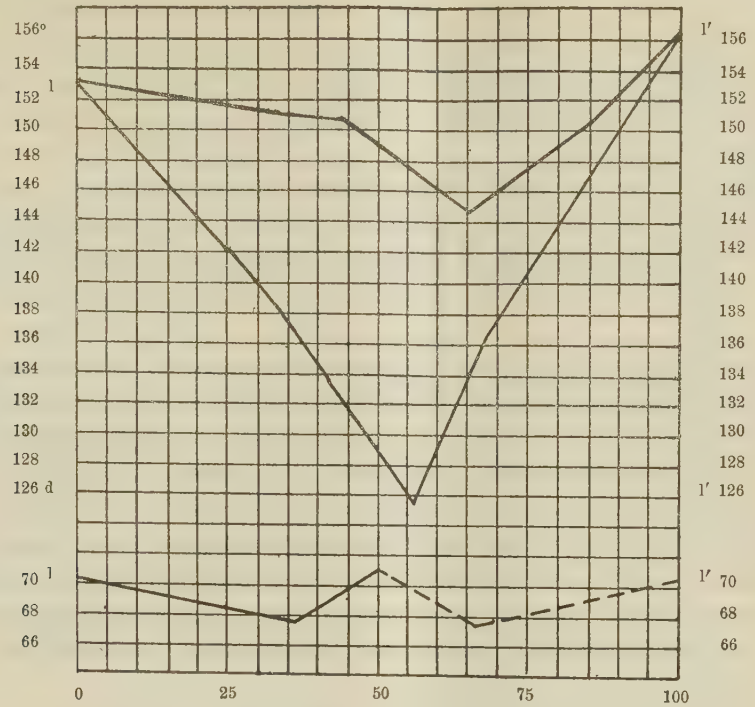



Diagramma II.

| | Quantità adoperate | | Percentuale | | $t^{\circ}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | *l* | *l'* | *l* | *l'* | |
| 1 | — | — | 100 | 0 | 154°,6 |
| 2 | 1,2366 | 0,8356 | 67,6 | 32,4 | 151°,6<br>151°,6 |
| 3 | 1,6138 | 1,1440 | 58,5 | 41,5 | 151°,2 |
| 4 | 1,2366 | 0,9388 | 56,9 | 43,1 | 151°,2 |
| 5 | 1,1518 | 1,1440 | 49,9 | 50,1 | 149°<br>149° |
| 6 | 0,8752 | 1,1440 | 43,3 | 56,7 | 147°<br>147°,4 |
| 7 | 0,6214 | 1,1440 | 35,2 | 64,8 | 144°,6<br>144°,8 |
| 8 | 0,1838 | 1,0422 | 14,9 | 85,1 | 151°,2 |
| 9 | 0,1838 | 1,1440 | 13,8 | 86,2 | 151°,6 |
| 10 | — | — | 0 | 100 | 156°,6 |

Il diagramma mostra come i due stereomeri considerati non diano altro che miscugli. La curva di solubilità dell'acetildesmotroposantonina si compone di due rami, il primo dei quali ha l'andamento di una curva di soluzioni solide. Poichè le indicazioni di un diagramma di stato non sono valide che per i limiti di temperatura compresi nelle curve di fusibilità, poteva darsi che il racemo parziale di Andreocci fusibile a 142° esistesse a temperature inferiori.

Per continuare la nostra ricerca abbiamo dunque applicato il sopra ricordato metodo di Bruni, scegliendo come solvente la naftalina. Abbiamo anzitutto esaminato la curva di fusibilità dell'acetillevodesmotroposantonina colla naftalina e determinato il punto e la concentrazione eutectica di questa curva.

Preparata poi una soluzione eutectica corrispondente, abbiamo aggiunto della acetildesmotroposantonina. Poi abbiamo preparato una soluzione eutectica di naftalina e di miscuglio inattivo, e abbiamo a questa aggiunto dell'acetillevodesmotroposantonina. Trattandosi di un racemo parziale si sarebbe dovuto determinare la curva intieramente. Ci si contentò della metà, perchè il punto eutectico del miscuglio acetildesmotroposantonina + naftalina risultò vicinissimo a quello del miscuglio acetillevo + naftalina. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella, in cui, senza tener conto della quantità di solvente adoperata, sono riportate solo le proporzioni reciproche delle due forme attive.

| | Quantità adoperate | | Percentuale | | $t°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $l$ | $l'$ | $l$ | $l'$ | |
| 1 | — | — | 100 | 0 | 70°,6 |
| 2 | 0,2806 | 0,0394 | 87,7 | 12,3 | 69°,6 |
| 3 | 0,2806 | 0,0980 | 75 | 25 | 68°,6 |
| 4 | 0,3893 | 0,2569 | 60,2 | 39,8 | 68°,6 |
| 5 | 0,2569 | 0,2569 | 50 | 50 | 71° |

I dati sono riportati nella curva III del diagramma II, che mostra nettamente l'esistenza di un racemo, il cui punto eutectico è 71°, poco superiore quindi al punto eutectico della forma attiva; è un caso simile a quello delle soluzioni di canforossima in fenantrene studiato da Adriani.

Il racemo parziale di Andreocci, fusibile a 142°, esiste dunque intorno ai 70°, e prima di 142° o intorno a 142° si trasforma in miscuglio; a 144°,6 certamente non esiste più altro che il miscuglio delle due forme attive. Il caso di passaggio da racemo a conglomerato era stato descritto teoricamente da Roozeboom, ma non ancora studiato sperimentalmente.

*Acetildesmotroposantonina e acetilisodesmotroposantonina.*

Furono preparate secondo Andreocci. L'acetilisodesmotroposantonina, preparata trattando con anidride acetica e acetato di sodio la isodesmotroposantonina trattiene volontieri un poco di questa sostanza, sicchè, mentre nel solito tubicino per punti di fusione pare una sostanza pura nel nostro apparecchio si comportava come un miscuglio, con punto di fusione di parecchi gradi più basso del normale. Noi l'abbiamo sempre accuratamente purificata, trattandola a freddo con soluzione di soda al 3-4 %, che scioglie la levodesmotroposantonina e lascia l'acetilderivato, e cristallizzando questo tre o quattro volte dall'alcool.

La stessa cosa si dica dell'acetillevoderivato; anzi per questo è necessario assolutamente far bollire la miscela di levodesmotropo con anidride acetica e acetato di sodio non solo mezz'ora, come prescrive Andreocci, ma due o tre ore, finchè il liquido non si sia colorato fortemente in bruno; se no si ha sempre un prodotto molto impuro.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella e nella curva II del diagramma II, la quale dimostra che nei limiti delle curve di fusibilità non esistono che miscugli.

| | Quantità adoperate | | Percentuale | | $t°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $d$ | $l'$ | $d$ | $l'$ | |
| 1 | — | — | 100 | 0 | 153°,6 |
| 2 | 1,3052 | 0,1208 | 91,6 | 8,4 | 148°,8<br>148°,8 |
| 3 | 1,0760 | 0,3680 | 74,6 | 25,4 | 142°,0<br>142°,0 |
| 4 | 0,8680 | 0,3680 | 70,3 | 29,7 | 140°,2<br>140°,2 |
| 5 | 1,0760 | 0,5780 | 64,1 | 34,9 | 137°,8<br>137°,8 |
| 6 | 1,0760 | 0,7738 | 58,2 | 41,8 | 133°,6<br>133°,6 |
| 7 | 1,0760 | 0,8900 | 54,8 | 45,2 | 131°,8<br>131°,8 |
| 8 | 1,0760 | 1,0844 | 49,8 | 50,2 | 128°,8<br>128°,8 |
| 9 | 1,0760 | 1,2148 | 47 | 53 | 127°,4<br>127°,4 |
| 10 | 1,0760 | 1,4472 | 42,7 | 57,3 | 127°,6<br>127°,4 |
| 11 | 0,3612 | 0,7888 | 31,4 | 68,6 | 136°,4<br>136°,2 |
| 12 | 0,1540 | 0,7888 | 16,3 | 83,7 | 146°,4<br>146°,4 |
| 13 | — | — | 0 | 100 | 156°,6 |

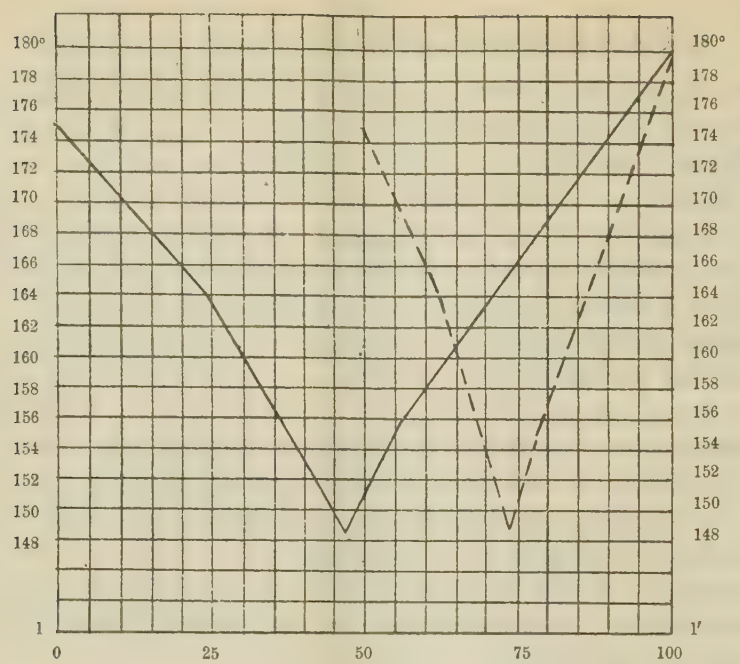



Diagramma III.

*Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.*

I risultati sono riportati nel diagramma III.

| | Quantità adoperate | | Percentuale | | $t°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $l'$ | $l$ | $l'$ | $l$ | |
| 1 | — | — | 100 | 0 | 175° |
| 2 | 0,9160 | 0,1970 | 82,4 | 17,6 | 167° |
| 3 | 0,9160 | 0,2906 | 76 | 24 | 164°<br>164° |
| 4 | 0,9160 | 0,3906 | 70,2 | 29,8 | 160°<br>160° |
| 5 | 0,9160 | 0,4950 | 65 | 35 | 156°,6 |
| 6 | 0,9226 | 0,8426 | 52,3 | 47,7 | 149°<br>149° |
| 7 | 0,6000 | 0,6000 | 50 | 50 | 151° |
| 8 | 0,7420 | 0,7404 | 49,8 | 50,2 | 151° |
| 9 | 0,7420 | 0,8426 | 46,9 | 53,1 | 153°,6 |
| 10 | 0,6000 | 0,7404 | 44,8 | 55,2 | 155°<br>155° |
| 11 | 1,0044 | 0,3032 | 23,1 | 76,9 | 167°,4 |
| 12 | — | — | 0 | 100 | 180° |

L'acido desmotroposantonoso è il preteso racemo parziale; l'acido levodesmotroposantonoso dovrebbe essere uno dei suoi componenti.

Se il diagramma avesse rivelato l'esistenza di un composto equimolecolare, si sarebbe avuta la dimostrazione che l'acido desmotroposantonoso non è un racemo parziale, entrando esso stesso a costituirne uno. Il diagramma invece non mostra che miscugli.

Il racemo può però esistere a temperature inferiori, e noi ci riserviamo di estendere la ricerca in questo senso.

La linea punteggiata nel diagramma indica l'andamento della curva calcolato coll'ipotesi che l'acido desmotroposantonoso sia veramente un racemo parziale.

*Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.*

Anche qui i due stereomeri non dànno che miscugli, come si vede dal diagramma IV.

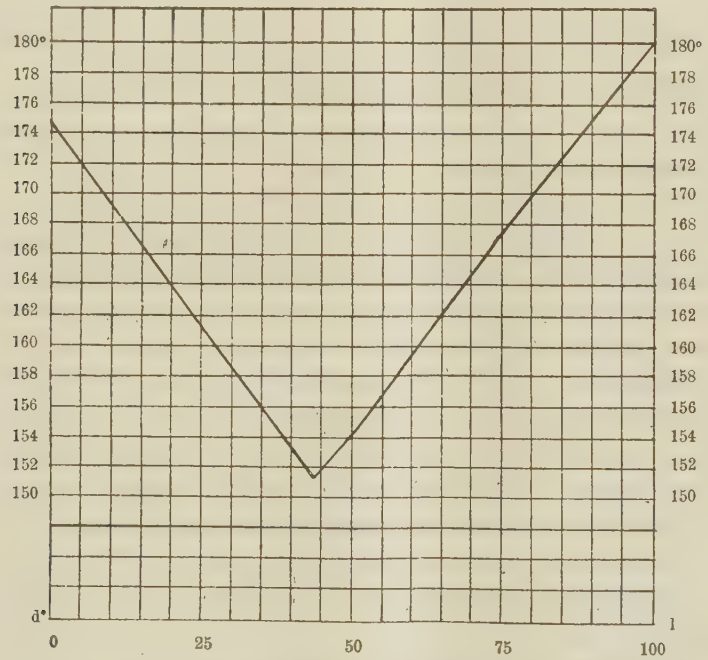



Diagramma IV.

| | Quantità adoperate | | Percentuale | | $t°$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $l'$ | $d$ | $l'$ | $d$ | |
| 1 | — | — | 100 | 0 | 175° |
| 2 | 1,0592 | 0,5523 | 65,8 | 34,2 | 156°,4 |
| 3 | 0,7150 | 0,6000 | 54,4 | 45,6 | 152° |
| 4 | 0,6000 | 0,6000 | 50 | 50 | 154° |
| 5 | 0,7150 | 0,8540 | 45,6 | 54,4 | 156°,4 |
| 6 | 0,7150 | 1,9440 | 26,8 | 73,2 | 167° |
| 7 | — | — | 0 | 100 | 180° |

I risultati ottenuti si possono così riassumere:

1. Resta stabilita l'esistenza dell'acetildesmotroposantonina racemica. Ci proponiamo di esaminare ancora l'esistenza della desmotroposantonina inattiva, la quale sarebbe generata dall'unione della isodesmotroposantonina che fonde a 188° e ha potere rotatorio = + 129,7, e della levodesmotroposantonina, che fonde a 194° ed ha potere rotatorio = — 139,4.

I due costituenti non appartengono quindi alla stessa coppia di antipodi, e il prodotto della loro combinazione molecolare dovrebbe essere un racemo parziale. Andreocci ne parla invece come di un racemo normale, e colloca i due componenti nella stessa coppia perchè tutti i loro derivati si comportano come antipodi.

2. È stata stabilita l'esistenza del racemo parziale di Andreocci intorno ai 70° e il suo passaggio a conglomerato a temperature superiori.

3. Sono stati studiati altri tre sistemi di conglomerati.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* (1). Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota fa seguito a quella dallo stesso titolo già pubblicata in questi Rendiconti (2).

Il cicloesano impiegato venne acquistato dalla ditta Poulenc Frères di Parigi: esso fu purificato secondo le indicazioni di Sabatier, cioè dibattendolo convenientemente con un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico della densità voluta. Si usò come solvente la parte bollente a 81°-81°,5, che solidificava a + 6°,2.

Le ricerche ora compiute, sebbene non siano ancora state estese a tutte quelle classi di sostanze, che ho intenzione di esaminare, permettono già di trarre alcune conclusioni notevoli. Riassumerò qui brevemente i risultati principali senza riportare i dati sperimentali relativi, i quali richiederebbero uno spazio troppo grande: mi riservo quindi di pubblicare altrove per esteso i particolari.

La costante di depressione molecolare del cicloesano ($k = 203$) era già stata stabilita nella 1ª Nota (loc. cit.); ora posso aggiungere altre determinazioni, che la riconfermano; infatti:

| Corpi sciolti | Media del valore di $k$ |
|---|---|
| Naftalina | 199 |
| Etere metilnonilico | 200 |
| Etere metilcaprilico | 202 |
| Etere metileptilico | 196 |
| Etere metilcapronico | 198 |
| Determinazioni fatte nella 1ª Nota | 203 |
| Media generale | 200 |

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) *16*, I, 942.

Rimane per tal modo confermato che il valore della costante d'abbassamento molecolare del cicloesano è assai elevata, e viene stabilita essere

$$k = 200.$$

Dopo ciò venne presa in esame una serie di sostanze appartenenti alle varie classi seguenti:

1) derivati alogenati;
2) alcoli;
3) ossime;
4) fenoli;
5) chetoni;
6) acidi carbossilici;
7) amidi e anilidi;
8) nitroderivati.

Naturalmente questa scelta venne fatta per mettere meglio in evidenza il comportamento del cicloesano come solvente crioscopico.

Tutte le sostanze qui usate furono acquistate dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e vennero convenientemente purificate.

I. *Derivati alogenati.* — Sperimentai per ora solo con *p*-diclorobenzolo e con tribromofenolo simmetrico. Appare però dai risultati avuti che i derivati alogenati hanno comportamento normale, cosa che era previdibile. È da notarsi che il tribromofenolo ha comportamento normale sebbene contenga un ossidrile nella molecola, e per questo è in contradizione col comportamento di tutte le altre sostanze ossidrilate finora studiate (vedi in seguito). Occorrono altre ricerche per interpretare questo comportamento, ed al riguardo è bene osservare che il prof. Paternò [1] ebbe valori quasi normali per la stessa sostanza sciolta in benzolo.

II. *Alcoli.* — Vennero usati l'alcool amilico terziario, l'alcool amilico di fermentazione, l'alcool butilico secondario, l'alcool isobutilico, il mentolo ed il borneolo. Tutti quanti, quando vengono sciolti in cicloesano, presentano quella stessa anomalia crioscopica, che mostrano quando vengono sciolti in benzolo o in altri idrocarburi (vedi i celebri lavori di Raoult, Paternò, Beckmann ed altri). Già a concentrazioni assai piccole (inferiori a 1 %) si hanno valori pei pesi molecolari quasi doppî del teorico, e tali valori crescono assai rapidamente colla concentrazione. Il fenomeno di associazione (poichè questa è la spiegazione che si suole ammettere per tali anomalie) è quindi molto manifesto: anche qui valgono in buona parte le osservazioni già fatte da Biltz per sostanze analoghe sciolte in benzolo. Secondo Biltz [2],

[1] Gazz. Chim. It., 1889, 640.
[2] Zeit. f. phys. Ch., *29*, 249 (1899).

la capacità degli alcoli a dare, in soluzione concentrata, pesi molecolari più grandi, dipende dalla loro grandezza molecolare; inoltre su ciò pare che influisca anche la posizione dell'ossidrile. Egli dimostra questo graficamente in modo assai chiaro con un sistema di rappresentazione già proposto da Auwers.

Il numero di alcoli ora adoprati non è sufficiente per risolvere tale questione, e però mi riservo di continuare lo studio in proposito.

III. *Ossime.* — In generale le ossime non sono solubili in cicloesano, o lo sono troppo poco, perchè sia permesso di compiere tal genere di ricerche. Difatti la piperonaldossima, la metanitrobenzaldossima e l'isonitrosocanfora si mostrarono praticamente insolubili nel cicloesano al suo punto di solidificazione. Potei invece eseguire determinazioni colla canforossima, colla carvonossima, coll'acetofenonossima.

In tutti i casi ebbi valori anormalmente elevati pei pesi molecolari, e ciò fin dalle più piccole concentrazioni. Queste sostanze quindi presentano in modo spiccato anche nel cicloesano il fenomeno di associazione.

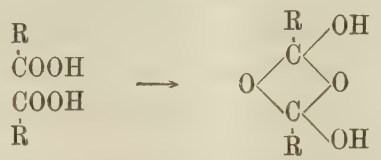
IV. *Fenoli.* — Dopo i risultati precedenti, che dimostrano come il cicloesano si comporti analogamente al benzolo, era facile prevedere che i fenoli dovevano anch'essi dare valori pei pesi molecolari superiori al teorico. E per vero l'*o*-cresolo, il *m*-cresolo, il *p*-cresolo, il timolo [e il fenolo: vedi Nota 1ª] mi diedero valori tutti anormalmente grandi. Insolubili si trovarono: l'$\alpha$- e $\beta$-naftolo, la floroglucina, la pirocatechina, l'idrochinone, l'eugenolo. Finora i varî sperimentatori trovarono sempre che i corpi di natura fenolica sono associati se sciolti in idrocarburi: però è da notare che l'associazione in benzolo od in naftalina non presenta valori così elevati come nel cicloesano. Giacchè, mentre il prof. Paternò [1] trovò che il timolo sciolto in benzolo si mostra lievemente associato, nel caso mio l'associazione è ben spiccata. Anche il fatto riscontrato da Auwers [2], che il valore della anomalia cambia colla diversa posizione dell'ossidrile, perchè i derivati *orto* sono pressochè normali, mentre i *para* fortemente anomali ed i *meta* lo son meno dei *para*, ha qui una certa conferma: le tre serie di derivati mostrano anomalie che stanno fra loro in quel rapporto voluto da Auwers.

V. *Chetoni.* — Sino ad ora le sostanze contenenti il gruppo chetonico si mostrarono, nella maggior parte dei casi, normali, se sciolte in idrocarburi; solo talvolta si ebbero anomalie, le quali vennero spiegate ammettendo l'esistenza di forme enoliche accanto a quelle chetoniche propriamente dette. Nel caso del cicloesano invece, osserviamo una anomalia spiccata e costante già fin dalle piccole concentrazioni, anomalia che potrebbe essere attribuita alla presenza di forme enoliche, se tale fenomeno non si verificasse anche in

[1] Gazz. Chim. It., 1889, 640.
[2] Ber. d. deut. ch. Ges., *28*, 2878.

quei casi in cui la forma enolica mal si concilia colla costituzione della sostanza. È questo il caso del benzofenone.

Evidentemente qui, oltrechè l'associazione prodotta dalla presenza dell'ossidrile enolico, deve intervenire una associazione delle molecole chetoniche; ed io non sono alieno dal pensare che nello stesso modo che si ammette possa avvenire l'associazione delle molecole degli acidi carbossilici (che sono sempre associati in idrocarburi) secondo lo schema:



anche pei chetoni possa ammettersi l'accoppiamento secondo uno schema analogo:

I chetoni con cui sperimentai sono: l'acetone, il metiletilchetone, l'acetilacetone, l'etere acetacetico, l'acetofenone, il benzofenone, l'o-metilcicloesanone, il p-metilcicloesanone. Il fenantrenchinone ed il benzoino sono insolubili in cicloesano.

Un tale comportamento per i chetoni, fa supporre che anche le aldeidi saranno in grado di fare altrettanto. È quanto sto cercando ora.

VI. *Acidi carbossilici.* — Anche nel cicloesano gli acidi carbossilici si comportano come in tutti gli altri idrocarburi usati finora in crioscopia: sono cioè associati fin dalle più piccole concentrazioni. Ciò si riconobbe studiandovi il comportamento dell'acido acetico e dell'acido benzoico. L'acido salicilico non è solubile.

VII. *Amidi e anilidi.* — Purtroppo le amidi sono sostanze quasi insolubili in cicloesano, ciò che non permette di far le misure; così l'acetamide, la propionamide ecc. non si sciolgono. Neppure le anilidi vi sono facilmente solubili. Potei fare letture colla sola metilacetanilide, la quale si mostrò normale (concentrazioni inferiori a 1 %).

VIII. *Nitroderivati.* — Dagli studî precedenti risulta che i nitroderivati, sia aromatici, sia grassi, hanno comportamento normale se sciolti in idrocarburi; almeno se si opera a piccole concentrazioni. Nel cicloesano invece sono tutti più o meno associati, e questa associazione cresce abbastanza rapidamente colla concentrazione. Così si comportarono il nitrobenzolo, l'*o*-nitrotoluolo, il *m*-nitrotoluolo, il *p*-nitrotoluolo, il nitrometano, il nitroetano.

In generale i nitroderivati non sono molto solubili in cicloesano; i polinitroderivati poi lo sono meno ancora: così l'acido picrico, il cloruro di picrile sono insolubili.

Come appendice faccio qui seguire alcune ricerche da me fatte sull'uso del cicloesano in ebullioscopia.

Queste misure, unitamente ad altre in corso, fanno parte di un gruppo di determinazioni rivolte a stabilire se i valori anormalmente alti ottenuti pel peso molecolare del cicloesanoue sciolto in cicloesano [1] siano da attribuirsi a formazione di soluzione solida, oppure alla presenza di ossidrile (che si originerebbe per tautomeria dal cicloesano), oppure a polimerizzazione dovuta al gruppo chetonico.

Nella determinazione della costante di innalzamento molecolare vennero impiegati i seguenti composti:

| Corpo sciolto | Media del valore di $k$ |
|---|---|
| Naftalina . . . . . | 27,43 |
| Benzile . . . . . | 27,06 |
| Difenile . . . . . | 27,86 |
| Benzoato fenilico . . . . . | 27,79 |
| Media generale . . . | 27,53 |

Le misure ebullioscopiche compiute riguardano per la maggior parte sostanze chetoniche; ma non essendo tale ricerca così avanzata da permettere considerazioni generali, mi riserbo di ritornare quanto prima su questo argomento.

### Conclusione.

Il numero di corpi studiati e specie quello delle varie classi non è ancora sufficiente, perchè si possano trarre quelle conclusioni a cui intendo giungere col proseguimento di tale studio. Ad ogni modo quello che per ora con certezza appare è che il cicloesano non è un buon solvente crioscopico, cioè tale da poter servire per determinare i pesi molecolari di sostanze ignote, e questo perchè, oltre a non eliminare i fenomeni di associazione presentati dalle sostanze ossidrilate e dalle carbossilate, presenta ancora fenomeni di associazioni per altre e sopra tutto pei nitroderivati e per i chetoni. Il cicloesano quindi è da ritenersi fin d'ora come un solvente associante in modo anche maggiore di quanto si avvera pel benzolo e la naftalina, tale cioè che non riesce a scindere completamente, neppure a diluizioni assai grandi, quei complessi molecolari che invece si trovano scissi negli altri solventi finora ritenuti associanti.

[1] Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., *37*, II, 527.

Fisica. — *Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro.* Nota di R. Marzetti, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

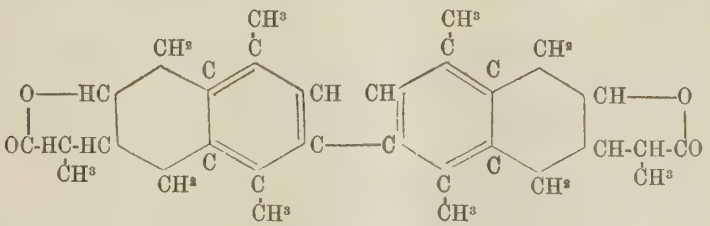
Chimica — *Elettrolisi della santonina e dei suoi derivati.* Nota di Ernesto Pannain, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In una serie di ricerche, eseguite per studiare l'azione della corrente elettrica sopra alcune sostanze organiche in diversi solventi, ho voluto vedere quali trasformazioni potessero subire la santonina e i suoi derivati.

Una soluzione di 10 gr. di santonina in 150-180 cc. di acido acetico, diluita con 100-120 cc. di acqua, fu sottoposta all'azione della corrente generata da quattro accumulatori in serie; servirono da elettrodi un cono di platino per analisi elettrolitiche come catodo e un cilindro ugualmente di platino di cm. 3,5 di diametro e 4 di altezza come anodo. La tensione agli elettrodi era di 7-8 volt e la intensità di corrente di 0,2-0,3 amp.

Al passaggio della corrente si notava un lento sviluppo di gas ad entrambi gli elettrodi; il liquido leggermente ingialliva, anche evitando l'azione della luce, e, dopo 4-5 ore, una sostanza bianca depositavasi sul cono, andando poi a cadere sul fondo del recipiente.

Dopo 20-30 ore si raccolse sopra un filtro la sostanza (oltre 5 gr.), si lavò con acido acetico diluito e poi con acqua, e si seccò nel vuoto. Era una polvere leggermente gialliccia, molto solubile in benzolo e poco in alcool e in etere, dai quali solventi fu purificata, per successive cristallizzazioni. Il punto di fusione e l'analisi elementare dimostrarono che era Santonone.



L'azione della corrente elettrica sulla soluzione di santonina in acido acetico diluito determina la riduzione del gruppo CO e la condensazione di due molecole con eliminazione di acqua.

Questo risultato mi indusse ad estendere l'esperienza ad altre sostanze organiche nelle medesime condizioni.

Eseguii l'elettrolisi del benzofenone, sciogliendone 2 grammi in 20 cc. di acido acetico e diluendo con 10 cc. di acqua. Ne ottenni il Benzopinacone.

Allo scopo di completare lo studio dell'elettrolisi delle soluzioni di sostanze organiche in acido acetico, sia con elettrodi di platino che di altro metallo, ho in corso esperienze sopra derivati della santonina e sopra altre sostanze (acido santonico, artemisina, canfora, derivati della purina, ecc.).

A lavoro compiuto ne farò noto il risultato, insieme a quello delle elettrolisi delle soluzioni alcaline della santonina e dei suoi derivati, non avendo ancora identificati i prodotti ottenuti.

Chimica. — *Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina.* Nota di Enrico Rimini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Geologia. — *Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino.* Nota di Maria Ravagli, presentata dal Socio Carlo De Stefani.

Il materiale in istudio, appartenente alla collezione del fu senatore Andrea Secco, collezione che ora si trova nel Museo di geologia di Firenze, mi fu consegnato dal dott. Canestrelli, che si occupò della fauna di Val di Laverda (Canestrelli, *Revisione della fauna oligocenica di Laverda.* Atti dell'Accademia dei Lincei, vol. XVI, ser. 5ª, fasc. 8°, Roma 1907). Le nummuliti, in parte isolate, sono in ottimo stato di conservazione; anche i caratteri esterni si possono studiare benissimo.

La serie ascendente degli strati in Laverda sarebbe, secondo Oppenheim (*Die Priabonaschichten und ihre Fauna*, pag. 13, Paleontographica, 1900-1901):

1. Marne con *Nummulites laevigatus* Lam. Spilecco. Eocene inferiore.
2. Banchi a *Pachiperna Suessi* Oppenh. } Priaboniano.
3. Calcari a *Nummulites intermedius* d'Arch. }
4. Conglomerati di Laverda }
5. Calcare ad *Echini* } Oligocene.
6. Marne di Laverda }
7. Tufi di Gnata e Sangonini }
8. Tufi superiori di Sangonini con *Trochus Lucasianus* Brogn. Oligocene medio.

Oppenheim ritiene dunque che il calcare contenente le nummuliti appartenga all'Eocene superiore o Priaboniano; si vedrà invece come esso rappresenti il vero Oligocene, che perciò a Laverda, anche secondo le osservazioni del prof. De Stefani, riposerebbe direttamente e con discordanza sull'Eocene inferiore, rappresentato dalle marne di Spilecco a *N. laevigatus* Lam., le quali sono talora verticali e in parte rovesciate sopra l'Oligocene.

Le specie nummulitiche trovate sono in numero di otto con qualche varietà. Già Oppenheim (*Ueber die venetianischen Nummuliten Tertiärs*, 1894, Berlin) ne cita tre, cioè:

*Bruguieria intermedia* d'Arch.
» *Fichteli* Mich.
*Paronea vasca* Joly et Leym.

Aggiungo la:

*P. Boucheri* de la H.
» » var. *variabilis* Parisch.
» *Bouillei* de la H.
» *Laverdae* n. sp.
» *Fichteli* var. *Vialei* Parisch.
» *Fabiani* Prever.
» » var. A. n.
» *sub Fabiani.*
» » var. B. n.

Le specie indicate sono generalmente associate tra di loro in tutte le località oligoceniche del Piemonte e dei Colli Berici; l'*habitat* di alcune di esse è assai esteso; per es. la *N. Boucheri* var. va dall'Eocene superiore allo Stampiano.

Le *B. intermedia* e *Fichteli*, eccettuate poche varietà indeterminate di quest'ultima, cominciano dal Tongriano e risalgono allo Stampiano; si trovano tutte in molte località del Piemonte e del Veneto.

La *P. vasca* si ritrova nel Piemonte, a S. Croce, Monte Rivarossa e Giara (Tongriano inferiore): nel Veneto, a Monte Grumi presso Castel Gomberto, Mossano, ecc.

La *P. Boucheri* nel Piemonte a Gassino, nel Veneto a Mossano, Sangonini, Crosara, Porto S. Felice presso Verona.

Anche la *P. Boucheri* var. *variabilis* è comune a Grognardo, Ponzone, Lerma nel Tongriano medio e superiore.

Le *B. Fichteli* e *intermedia* si trovano nelle località Oligoceniche piemontesi di Sassello, Carcare, Dego Cassinelle, Costalupara (Tongriano e Stampiano), si ritrovano anche a Gassino in un piccolo banco sabbioso-arenaceo alla Costa Battaina nella strada di Tondenito, immediatamente sotto un conglomerato tongriano, al quale piano, secondo alcuni autori, dovrebbe

appartenere anche il calcare a dette nummuliti. La *B. Fichteli* var. *Vialei* Parisch è comunissima a Cassinelle con le specie accennate.

La *sub Fabiani*, che quasi certamente non è altro che la *N. problematica* Tellini, fu, da questi, trovata a Gassino alla Costa Battaina, probabilmente nel Tongriano: ma essa si trova anche nell'Eocene superiore a Priabona e nel Bartoniano a Biarritz; è accompagnata a Laverda dalle specie citate del Tongriano, *P. vasca*, *Boucheri*, *B. intermedia*, *Fichteli*.

La *P. Bouillei* si trova predominante nei terreni oligocenici. Il piano dunque che racchiude queste nummuliti è in Piemonte e nel Veneto il *Tongriano*; in base a questi dati concludo essere anche gli strati nummulitici di Laverda appartenenti al Tongriano. Tra i fossili raccolti non ritrovai alcun individuo di *Orbitoides*.

### *Paronea Boucheri* (de la Harpe) 1879.

(Tav. I, fig. 1).

1853. *Numm. vasca* (pars) d'Arch. — *Monogr. d. Numm.*, pag. 145, tav. IX, fig. 12.
1880. » *Boucheri* de la Harpe. — *Étude des Numm. de la Suisse*, pag. 179, tav. VII, fig. 35-39.
1888. » » » — Tellini, *Numm. dell'A. It. Occ.*, pag. 208.
1906. » » » — Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.*, pag. 81 fig. 33-35.

Diam. 3-3,5 mm.; spessore 1-1,3 mm.
Giri 4-5.
Setti 5-6 in $^1/_4$ del secondo giro.
» 7-8 » dell'ultimo giro.

Piccola nummulite lenticolare, rigonfia, con superficie coperta di strie nettamente visibili, diritte o poco ricurve. Nella sezione orizzontale la spira si presenta regolare o sub-regolare, a passo ampio, crescente come 1 a $1\,^1/_2$. Lamina sottile, che cresce poco durante tutto il corso; camera centrale circolare; le due prime camere seriali semilunari addossate alla centrale. Setti sottili, alti, poco inclinati, generalmente molto ricurvi nella metà superiore; sono anche leggermente flessuosi. Camere alte, falciformi: gli esemplari di Laverda corrispondono a quelli descritti dal de la Harpe e differiscono da quelli di Gassino, descritti dal Tellini, per la lamina, che nei miei esemplari è molto sottile, e che invece in quelli raggiunge quasi per lo spessore l'altezza delle camere. Si trova comune presso Possagno, a Mossano, Sangonini, Crosara, Brendola ecc.

### *P. Boucheri* var. *variabilis* Tell.

(Tav. I, fig. 2).

1877. *Numm. striata* var. *alpestris* de la Harpe. — *Note sur les Numm. des Alpes Occ.* Soc. Helv. S. Nat. Lausanne.
1888. » *variabilis* Tell. *Numm. terz. Al. It. Occ.*, pag. 38, tav. VIII, fig. 7 *a, c.*
1906. *Paronea Boucheri* var. *variabilis* Tell. — Parisch., *Di alcune Numm. e Orb. ecc.*, pag. 81, tav. I, figg. 36-40.

Diametro 1,8-2,5 mm., spessore 0, 7-0, 9 mm.
Giri 4-5.
Setti in numero di 3-4 in $^1/_4$ del secondo giro.
» » » 5 » » terzo »

Superficie ornata di strie nettamente visibili, raggianti dal centro. Nella sezione orizzontale si vedono 4 o 5 giri a passo crescente in piccolo rapporto. Lamina a spessore regolarmente crescente dal centro al margine; in media è uguale a metà o un terzo dell'altezza delle camere. Setti inclinati, quasi diritti, a foglietti settali, per lo più distinti, che divaricano un po' all'incontro col soffitto, e formano nell'insieme un piccolo triangolo. Camera centrale circolare, prima camera seriale caratteristica, semilunare; le altre camere regolari. Comune a Laverda.

*P. vasca* Joly et Leym. 1848.

(Tav. I, fig. VII).

1853. *Numm. vasca* J. et Leym. — d'Arch. et H., *Monogr.*, pag. 145, tav. IX, fig. 11 *a, b, d*, n. 11 *c*.

1883. » » » » — de la Harpe, *Étude Numm. Suiss., pnr. III*, pag. 177, tav. VII, fig. 24-32.

1788. » » » » — Tellini, *Numm. dell'A. It. Occ.*, pag. 193.

1956. » » » » — Parisch, *Di alcune Numm. Orb.*, pag. 80, tav. I, fig. 23-32.

Dimensioni 8 mm.
Giri 7-8
Setti in num. di 8 in $^1/_4$ del quarto giro.
» » » 11 » » settimo »

Conchiglia lenticolare, rigonfia, con strie talvolta diritte, talvolta fortemente contorte verso il centro.

Spira regolare crescente come nella forma a megasfera. La lamina, di spessore circa $^1/_3$ o $^1/_5$ dell'altezza delle loggie, cresce, ma molto lentamente. I setti sottili sub-regolari si allontanano man mano che si va verso la periferia; sono poco inclinati, ricurvi nella parte superiore, un poco flessuosi. Si presenta molto simile alla compagna a megasfera.

Si trova a Monte Grumi presso Castel Gomberto, Mossano, Laverda, Monte Rivarossa, ecc.

*P. Laverdae* n. sp.

(Tav. I, fig. 9).

Diam. 4 mm., spessore 1,8 mm.
Giri 6-7.
Setti in num. di 3 in $^1/_4$ del terzo giro.
» » » 5 » » quarto »
» » » 5-6 » » quinto »

Nummulite lenticolare, leggermente rigonfia al centro. Giri 7, con passo crescente nei primi giri come 1 a 1,5, nel sesto giro con rapporto minore; l'ultimo giro è doppio del precedente. Setti un po' inclinati alla base, ricurvi molto nella parte superiore in modo da formare un semicerchio. La loro

estremità superiore affilata tappezza la volta delle camere. La lamina spirale ha spessore eguale ad $^1/_3$ dell'altezza delle loggie, che cresce dal centro al margine. Manca la camera centrale, ed altre sono alte, falciformi. La superficie è liscia, con strie poco visibili.

Questa specie è molto vicina alla *Numm. Bouillei* de la Harpe (*Études des Numm. suisses* ecc.), ma presenta la lamina più spessa, i setti meno numerosi e inclinati alla base. Il numero dei giri è inoltre maggiore.

Si potrebbe riavvicinare alla *Hantk. Crispa* Ficht et Moll. figurata dal Prever (*Le Numm. della Forca di Presta e dei dintorni di Potenza*, tav. IV, figg. 28-31); ma i setti sono meno numerosi e inclinati, mentre in quella sono diritti, perpendicolari alla loro lamina e più numerosi.

Rara a Laverda.

*P. Bouillei* de la Harpe 1879.

1879. *Numm. Bouillei* de la Harpe, *Numm. Falaises de Biarritz*. Bull. S. de Borda a Dax, pag. 142, tav. I, fig. 1-3.
1906. *Paronea* » » » Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.* ecc., pag. 78, tav. I fig. 25-26.
1908. *Numm.* » » » Fabiani, *Paleont. Colli Berici*, pag. 52.

Dimensione 3,7-4 mm.
Giri 5-6.
Setti in num. di 4 in $^1/_4$ del terzo giro.
» » » 6-7 » » quinto »

Nummulite di forma lenticolare, pochissimo rigonfia verso il centro; sulla superficie scorrono leggerissime strie.

La spira è sub-regolare, a svolgimento rapido, poichè il passo cresce nel rapporto di 1 a 1 $^1/_2$ nei giri centrali, nel quinto giro in rapporto maggiore, circa 1 a 2. La lamina spirale ha spessore crescente dal centro con regolarità; nel quinto giro lo spessore è massimo. Devo notare che esso è maggiore negli esemplari di Laverda che in quelli descritti dal de la Harpe. I setti sono alti, sottili, perpendicolari, diritti alla base; circa a metà della loro altezza si incurvano molto e tappezzano visibilmente le camere, che sono alte e falciformi. Rara a Laverda.

*Bruguieria Fichteli* Mich. 1841.

(Tav. I, figg. 3, 6).

1841. *Numm. Fichteli* Mich., *Saggio stor. Rizop. Caratt.*, pag. 44, tav. III, fig. 7.
1853. » » » D'Arch. et H., *Monogr.* ecc., pag. 100, tav. III, fig. 5.
1853. » *garansensis* Leym. D'Arch et H. *Monogr.*, tav. II, fig. 7-9, non 6 *a*.
1888. » *Fichteli* Mich. Tellini, *Numm. dell'Al. It. Occ.*, pag. 220.
1906. *Br.* » » Parisch. *Di alcune numm, e Orb.* ecc., pag. 87, tav. II, fig. 17-23.

Diametro 4-4,5 mm., spessore 0,9 mm.
Giri 7.
Setti in num. di 5 in $^1/_4$ del quarto giro.
» » » 7-8 » » settimo »

Nummulite piana, ricoperta alla superficie da un reticolo molto evidente. Le maglie sono talvolta regolari, spesso invece formano una rete irregolare. La specie tipica mostra sette giri, con andamento un po' flessuoso e subregolare; il passo è già grande alla camera centrale e aumenta poco in seguito; molto spesso è costante.

La lamina è di spessore pochissimo crescente, sottile o discretamente ingrossata, uguale circa alla metà dell'altezza delle loggie; nel punto d'attacco dei setti mostra un piccolo ispessimento. I setti sono sottili, poco inclinati, quasi diritti o leggermente flessuosi, rari; formano camere basse e larghe; è visibile il rivestimento dei setti sulla vôlta della camera. Camera centrale sub-circolare grande, prima e seconda camera seriale semilunare. Molto comune a Laverda.

### *B. Fichteli* var. *Vialei* Parisch 1906.

1906. *Brug. Fichteli* var. *Vialei.* Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.* ecc, pag. 87, tav. II, fig. 20-23.

Dimensione, numero di giri e setti come la precedente. Presenta per altro una maggiore regolarità nella spira, la camera centrale più piccola, inoltre il passo aumenta dal centro alla periferia lentamente, ma in rapporto maggiore che nella specie tipica, dove il passo è quasi costante. Lo spessore della lamina è inoltre molto più forte.

### *B. intermedia* d'Archiac. 1846.

1853. *Numm. intermedia* d'Archiac et H., *Monogr.* ecc., pag. 99, tav. III, fig.
1906. » » » Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.*, pag.

Dimensione 9 mm.
Giri 12-16.
Setti 9 in $^1/_4$ della spira a $^1/_4$ del raggio.
» 9-11 alla periferia.

Superficie ornata di reticolo ben manifesto a maglie sottili, piccole, irregolari, allungate nella direzione del raggio. Spira regolare a passo crescente regolare, costante per gli ultimi tre o quattro giri. Lamina sottile al centro; lo spessore cresce debolmente ed è massimo negli ultimi tre o quattro giri. Setti diritti e quasi perpendicolari alla lamina nel centro, un poco inclinati e un poco ricurvi alla periferia. Le camere isodiametriche al centro sono in generale più larghe che alte negli ultimi giri.

Questa specie, trovata nei calcari marnosi di Biarritz, nel Nizzardo, nel Piemonte, nel Vicentino è rappresentato anche a Laverda da numerosi individui. Devo però notare che sono molto diversi da quelli descritti dal Tellini e dalla Parisch, per il passo più ampio, i setti più alti, diritti, inclinati.

*Numm. Fichteli* Mich. var. *problematica* Tellini 1888.
*B. sub-Fabiani* Prever 1904-1905.
(Tav. I. figg. IV, V, VIII.

1853. *Numm. Fichteli* Mich. de la Harpe, *Monogr. der Aegypt. Numm.* ecc., pag. 37, tav. VI, figg. 23-28.
1888 » var. *problematica* Tellini. — *Numm. terz. dell'Al. It. Occ.*, pag. 222.
1904-1905. *B. sub Fabiani* Prever. — Fabiani, *Studio geopaleont. Colli Berici*, pag. 15.
1906. *B. sub Fabiani* Boussac. — *Developp. et morpholog. de quelques Foram. de Priabona*, pag. 87, tav. IV, fig. 7. Bull. Soc. Geol. Fr., ser. 4, tomo VI.

Diam. 3-4 mm., spessore 0,9-1 mm.
Giri 5.
Setti in num. di 5 in $^1/_4$ del terzo giro.
» » » 6-7 » » quinto »

Nummulite lenticolare, con superficie ornata di reticolo a maglie grandi rettangolari, disposte in serie circolari con i lati maggiori nella direzione del raggio. Si osserva lo stato di reticolo a maglie rettangolari date dall'intersezione della linea rilevata, che parte dal centro della conchiglia e descrive una spirale simile all'interna, con la lamina calcarea, che Boussac chiama lamina *transversa*. Nella sezione orizzontale si vedono cinque o sei giri a passo crescente; anche la lamina sottile al centro cresce con regolarità. I setti sono sottili, poco ricurvi e poco inclinati; all'incontro di essi con la lamina a spirale si vede un ispessimento, cosicchè le camere isodiametriche, o un poco più larghe che alte, hanno il soffitto a vôlta. Corrisponde bene alla *N. Fichteli* Mich. descritta dal De la Harpe (op. cit) che sono di parere di riunire con la *sub-Fabiani* Prever, come la forma corrispondente a microsfera descritta dallo stesso De la Harpe fu riunita alla *Fabiani* Prever. Difatti tanto l'una che l'altra differiscono per gli stessi caratteri dalle *Fichteli*, *intermedia* tipiche del Piemonte e del Veneto.

Si trova a Priabona ed è comune a Laverda. La *N. problematica*, che Tellini considera come varietà della *Fichteli*, credo non sia che la *N. sub-Fabiani* Prever, nel qual caso il nome del Tellini dovrebbe essere preferito; il numero dei giri, il passo ampio, i setti alti, la distinguono dalla *Fichteli* tipica e la avvicinano alla *sub-Fabiani*. Unica differenza sta nella mancanza in questa di reticolo, che invece si vede benissimo ed è caratteristico nell'altra. Il Tellini dice come essa si riavvicini molto alla figura della *Fichteli* descritta dal De la Harpe, che, come dissi, non deve essere che la *sub-Fabiani*.

Var. B. n.

Dimensioni 2,5-3 mm., spessore 0,6 mm.
Giri 5.

Alcuni esemplari della *sub-Fabiani* presentano un numero minore di giri, spirale a passo più ampio, setti più spessi e lamina a spirale anche a

spessore maggiore. Per la costanza di questi caratteri in molti esemplari, credo poterli separare dalla *sub-Fabiani* tipica.

*B. Fabiani* Prever 1905.

(Tav. I, fig, 10).

1905. *Brug. Fabiani* Prever (in litt.) Fabiani. *Colli berici.* Nota Prev., pag. 1824.
1906. » » Prever, *I terr. numm. di Gassino e Biarritz*, Nota 2ª, pag. 13.
1906. *Numm* » Boussac, *Foram. de Priabona.* Bull. S. G. Fr., ser. 4, vol. 6, pag. 88, tavv. I, III, fig. 6.
1908. » » Prev.. — Fabiani, *Paleont. Colli Berici*, pag. 40.

Dimensione 7-8 mm.

Giri 9-13.

Nummulite piana, con superficie ornata di reticolo a maglie disposte regolarmente come nella forma a megasfera, oppure irregolarmente. Si osservano anche numerose piccole granulazioni. Nella sezione orizzontale si vedono da 9 a 12 giri per lo più regolari; il passo è crescente costantemente dal centro. I setti sono sottili, poco spessi, diritti, perpendicolari o quasi alla lamina e formano camere più alte che larghe, qualche volta isodiametriche e raramente più larghe che alte. Comune a Laverda.

Devo alla gentilezza del dott. Fabiani alcuni esemplari di *Numm. Fabiani* di Priabona, che mi servirono per confronto. I miei esemplari differiscono da quelli, specialmente per la spira a svolgimento leggermente più rapido e per i setti più numerosi e diritti.

Var. A. n.

(Tav. I, fig. 11).

Diametro 5-7 mm.

Giri 9.

Riunisco in questa varietà diversi esemplari a foglietti settali reticolati, di forma lenticolare pianeggiante, che presentano 9 giri con caratteri uguali a quelli della specie tipica. Hanno per altro dimensioni minori (5-7 mm.), passo crescente più rapidamente in rapporto di 1 a 1 $^1/_2$: di conseguenza le camere sono più alte.

Rappresenta la forma a microsfera della varietà B della *sub-Fabiani.* Comune a Laverda.

SPIEGAZIONE DELLE FIGURE

(V. tav. seguente).

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | *Paronea Boucheri* De la Harpe . . . | Laverda | Ingrandim. 10 |
| II. | » » var. *variabilis* Tell . | » | » |
| III. | *Brugnieria Fichteli* Mic. . . . . | » | » |
| IV. | » *sub-Fabiani* Prever . . . | » | » |
| V. | » » (superficie) . . | » | » |
| VI. | » *Fichteli* Mich. . . . . | » | » |
| VII. | » *vasca* Joly et Leym. . . . | » | » |
| VIII. | *Brugnieria sub-Fabiani* Prever . . . | » | » |
| IX. | *Paronea Laverdae* n. . . . . | » | » |
| X | *Brugnieria Fabiani* Prever . . . . . | » | » |
| XI. | » » » var. A n. | | |

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

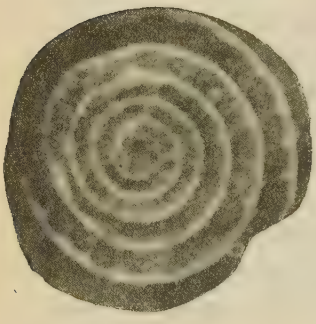


Fig. 4.

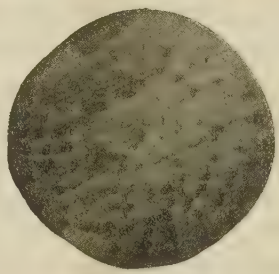


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

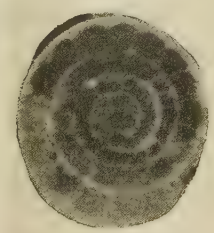


Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Petrografia. — *Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale.* Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Geologia — *Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi carniche.* Nota di P. Vinassa de Regny e M. Gortani, presentata dal Socio T. Taramelli.

Geologia. — *Fenomeni di erosione accellerata nel pliocene di val Tronto.* Nota del prof. R. Almagià, presentata dal Socio G. Dalla Vedova.

Fisiologia. — *Sulla sopravvivenza alla doppia vagotomia e sulla rigenerazione del N. Vago.* Nota del dott. Mario Camis, presentata dal Socio Luciani.

Fisiologia. — *Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia. Osservazioni di segmentatio cordis sperimentale.* Nota del dott. Mario Camis, presentata dal Socio L. Luciani.

Queste Note saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Sulla propagazione della* Sclerospora macrospora Sacc. *per mezzo della sementa di frumento.* Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Socio G. Cuboni.

Le grandi infezioni di peronospora del frumento, manifestatesi nei seminati della Campagna romana negli anni 1900, 1901-02-04; nel territorio di Este nel 1904-06, ed in diverse località della provincia di Rovigo nella scorsa primavera, stanno ad indicare che realmente l'infezione stessa accade allorquando il frumento resta sommerso per un tempo più o meno lungo durante la sua vegetazione. Si potrebbe forse anche precisare nel senso che le infezioni diffuse e disastrose accadono allorquando il frumento stesso resta sommerso prima della tallitura. Su questa condizione indispensabile io ebbi a richiamare l'attenzione degli agricoltori sino dai miei primi studî su questa dannosissima infezione e, riferendomi alle condizioni agrologiche delle te-

nute della Campagna romana ove quella fu scoperta per la prima volta, indicai la cannuccia da padule — crescente sulle scarpate — ed altre graminacee spontanee, come perenne focolaio d'infezione per i circostanti terreni, nei quali i germi di *Sclerospora macrospora* verrebbero ad essere trascinati durante le piene del fiume od il semplice rigurgito dei fossi.

Ma nelle altre località ove sono avvenute estese infezioni peronosporiche dei seminati, manca la cannuccia oppure essa non presenta i caratteristici scopazzi, così diffusi invece nelle pianure a valle di Roma. Era logico supporre che in tali condizioni la sorgente dei germi del parassita si dovesse ricercare nella eventuale immissione nel terreno di paglia, strame pula, od avanzi di cespi peronosporati rimasti a marcire sul terreno stesso.

Per quanto questa ipotesi non abbia ancora ricevuto la sanzione dell'esperimento, pur tuttavia essa rimane plausibile. Tuttavia le osservazioni che ho compiute nei frumenti peronosporati, raccolti nella scorsa estate nelle campagne polesane, mi pongono in grado di additare un altro modo di propagarsi dell'infezione peronosporica; esso è collegato alla presenza di micelio di *Sclerospora macrospora* in seno ai tegumenti delle cariossidi, originatesi in spiche peronosporate ma che hanno subìto solo parziale castrazione parassitaria.

È noto infatti che i cespi infetti assai precocemente — prima dell'inverno — di solito si esauriscono colla emissione di innumerevoli getti che rapidamente si clorotizzano e disseccano. Se l'infezione è più tardiva, se cioè essa accade quando già è iniziata la tallitura normale, un numero variabile di culmi si svolge malgrado l'infezione e dà origine a spiche teratologiche. La maggior parte delle spichette è soggetta a virescenza ovvero a castrazione in seguito ad atrofia degli organi riproduttori.

Tuttavia non mancano spichette nelle quali le parti accessorie del fiore, pur essendo infarcite di micelio e di oospore del parassita, sono fornite di stami e carpello normali. Avvenuta la fecondazione, l'evoluzione della cariosside procede regolarmente: tutt'al più, in qualche caso, le deviazioni morfologiche delle glume e delle glumelle, plasmandosi sul seme in via di sviluppo, ne inducono più o meno profonde distorsioni. La maturazione subisce un ritardo abbastanza pronunciato, correlativo al prolungamento vegetativo dei cespi peronosporati. Gli esemplari fornitimi dagli egregi colleghi prof. Munerati e prof. Lusiani di Adria, raccolti venti giorni dopo che era stata eseguita la mietitura degli appezzamenti immuni, presentavano ancora centri di attività vegetativa nelle parti virescenti, in seno alle quali il voluminoso micelio di *Sclerospora* continuava tuttora a differenziarsi in ammassi di *oospore*.

L'esame microscopico dei semi incompletamente maturi rivela la presenza di micelio del parassita negli avanzi della parete ovarica. L'aspetto del micelio stesso è lungi dall'essere così rigoglioso come nelle altre parti infette della pianta. Ponendo questi semi immaturi in germinatoio, si mantengono per un certo tempo vitali, ma di solito essi soggiacciono a decomposizione

che non consente di seguire le vicende del micelio stesso in rapporto all'embrione: questo è costantemente immune, come sono immuni i tessuti che costituiscono il seme p. d.

Nelle cariossidi fisiologicamente mature e secche, l'embrione, l'albume ed il tegumento seminale non mostrano tracce di infezione: nello spessore del pericarpio si osservano invece tratti di micelio rattrappito, forniti di rigonfiamenti intercalari od apicali che ho segnalato in una precedente Nota, interpretandoli come formazioni clamidosporiche od espressione palese di arresto di sviluppo del micelio.

Ponendo detti semi in germinatoio ed assoggettandone i tegumenti a periodiche osservazioni, si rileva che queste formazioni miceliali passano sollecitamente dallo stato quiescente allo stato di vita attiva: esse diventano turgescenti così che le clamidospore arrivano in breve a misurare 35-40 $\mu$ di diametro, e dànno origine a nuovi filamenti ialini, a contenuto finemente granuloso. L'insieme di questi filamenti colle dilatazioni globulari, apicali od intercalate sul percorso, ha molta analogia collo stato conidiale del *Pythium De Baryannm.*

Per definire se questo micelio latente nel seme fosse capace di propagare l'infezione alla piantina, ho seminato il 26 luglio u. s. 30 cariossidi di frumento provenienti da spiche peronosporate senza assoggettarle ad alcun trattamento anticrittogamico. Non tutte le cariossidi sono germinate, il che accade sempre che si costringano a schiudere semi di frumento appena raccolti. A tutt'oggi (22 settembre) nei due vasi in cui furono effettuate le semine, si contano dodici piantine, che al semplice esame microscopico rivelano caratteri anormali; quasi tutte presentano una tallitura intempestiva, disordinata: un cespo è formato da 14 getti a sviluppo irregolare e colle foglie irregolarmente disposte ed in via di clorotizzarsi. L'esame microscopico ha rivelato la presenza del micelio di *Sclerospora* diffuso in tutte le parti più giovani dei singoli cespi, quasi che esso tenda a localizzarsi in prossimità dei centri vegetativi, seguendoli man mano nel loro sviluppo.

Di fronte a questi risultati, che dimostrano che l'infezione peronosporica del frumento può propagarsi a mezzo di micelio, albergato dagli avanzi pericarpici, ho ritenuto opportuno di iniziare tosto altre esperienze, destinate a dimostrare se i mezzi di difesa usati contro altri parassiti critogamici, aventi un ciclo analogo, possano valere anche a prevenire l'infezione peronosporica. Su queste esperienze riferirò a tempo opportuno, poichè esse verranno in parte eseguite anche nelle condizioni di tempo e di ambiente della normale coltivazione del frumento.

Patologia vegetale — *Intorno all'oidio della quercia.* Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Socio G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sul sistema: solfo-iodio* [1]. Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

I.

Un esame delle nostre cognizioni intorno alla chimica dei derivati alogenati dello zolfo mostra subito che, mentre per alcuni di essi è ancora problematica l'esistenza, per altri, la cui individualità sarebbe stabilita, non si accordano i valori dati per le costanti fisiche e si descrivono talvolta proprietà che si contraddicono a vicenda. La maggiore indecisione regna fra i composti iodurati, perchè in questi ultimi tempi i cloruri e bromuri di zolfo vennero più a fondo studiati, fra gli altri, da Ruff e Fischer [2], Ruff e Winterfeld [3], e da A. H. W. Aten [4].

L'attitudine dello zolfo a combinarsi cogli alogeni decresce rapidamente dal fluoro all'iodio. Infatti, mentre il fluoro forma il composto a valenza massima $SFl_6$, il quale è di una stabilità paragonabile all'azoto [5], l'iodio non sembra fornire che leghe o miscugli dissociabili nei componenti per semplice soluzione [6].

Tuttavia vennero descritti da varî autori i seguenti composti: $S_3I_2$, $S_2I_2$, $SI_6$ e $SI_2$. Gli studî eseguiti per stabilirne l'individualità [7] non hanno sempre condotto a conclusioni sicure: così degli ioduri $S_3I_2$ e $S_2I_2$ è dato lo stesso punto di fusione (circa 66°) che coincide col punto eutectico dei miscugli dei due componenti; inoltre la curva di congelamento è una semplice curva crioidratica. Gli ioduri $S_2I_2$ e $SI_6$, che secondo alcuni autori (Linebarger, Rath) cristallizzerebbero indecomposti dalle soluzioni solfocarboniche di iodio e zolfo nei rapporti voluti, devono secondo altri (Mac Léod, Mac Jvor) considerarsi quali miscugli meccanici. Infine si è supposto che gli ioduri di zolfo siano o leghe (Sestini), qualifica che lascia affatto indeterminata la

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 36 p. 418 (1903).

(3) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 36 p. 2437.

(4) Zeit. f. physik. Chem. 54 p. 55 (1906).

(5) An. Ph. Ch. (7), 21, p. 205 (1900).

(6) Moissan, *Traité de Chimie Min.*, I, p. 347.

(7) Rath, An. Ph. Chem. 110, p. 116 (1860); Sestini, Rep. de Chim. Appl., p. 481 (1863); Linebarger, Am. Chem. Journ. 17, p. 33 (1895); Mac Jvor, Chem. N. 86, p. 5, (1902); Boulouch, C. R., t. 137, p. 1577 (1903); Smith e Carson, Z. f. physik. Chem. 61, p. 200 (1907).

natura dei prodotti in questione, o miscugli isomorfi (Linebarger), ipotesi senza alcuna base sperimentale.

Nella presente Nota si riferiscono i risultati di alcune ricerche istituite per chiarire la esistenza e il contegno dei così detti ioduri di zolfo.

## II.

*Fenomeni di congelamento nelle miscele binarie.* — Boulouch, e più recentemente Smith e Carson, hanno determinato con tutta esattezza la curva di congelamento delle miscele S — I, dimostrando che i due elementi fusi insieme non dànno luogo nè a composti definiti nè a soluzioni solide. Tali esperienze sarebbero definitive se non presentassero una lacuna: come Tammann [1] ha insegnato, parallelamente alle determinazioni del punto di congelamento è conveniente eseguire la così detta analisi termica dei miscugli, che si basa sulla durata della cristallizzazione eutectica. Il vantaggio dell'analisi termica si manifesta principalmente nel caso in cui i due componenti siano parzialmente isomorfi o diano composti che si dissociano prima del loro punto di fusione.

Infatti, se essi sono parzialmente isomorfi, mentre la curva di congelamento nulla rivela perchè del tipo delle curve crioidratiche, la mancanza di arresto eutectico per soluzioni diluite di un componente nell'altro sarà invece una buona prova della loro parziale miscibilità allo stato solido: se poi dànno composti il cui campo di esistenza è limitato, la curva di congelamento presenta soltanto dei punti di discontinuità che non sono sempre facilmente apprezzabili e non dimostrano la composizione stechiometrica dei composti stessi. Invece, eseguendo l'analisi termica, s'incontra un arresto eutectico anche alla temperatura di scomposizione, arresto la cui durata è massima in corrispondenza della composizione del composto.

Ho quindi creduto conveniente ripetere le esperienze crioscopiche completandole coll'analisi termica.

I punti di congelamento vennero eseguiti in una provetta senza tubulatura laterale, munita di un manicotto e di un termometro in decimi; i valori ottenuti, che si accordano assai bene con quelli degli sperimentatori precedenti, sono riassunti nella tabella I.

(1) Z. f. anorg. Chem. 37, p. 303; 45, p. 24; 47, p. 298.

TABELLA I.

| N. | Iodio gr. at. °/₀ di miscela | T | $\theta$ in minuti | N. | Iodio gr. at. °/₀ di miscela | T | $\theta$ in minuti |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 113°,9 | 0 | 17 | 42,80 | 91°,2 | — |
| 2 | 89,25 | 110,7 | 0 | 18 | 40,50 | 89,2 | — |
| 3 | 84,76 | 109,6 | 0 | 19 | 37,32 | 87,1 | — |
| 4 | 82,33 | 109,0 | 4 | 20 | 33,65 | 83,5 | — |
| 5 | 80,02 | 108,4 | — | 21 | 29,82 | 78,8 | 43 00 |
| 6 | 72,76 | 106,2 | 8,15 | 22 | 23,10 | 70,6 | — |
| 7 | 69,07 | 104,9 | — | 23 | 18,89 | 66,8 | 57,30 |
| 8 | 65,45 | 103,7 | — | 24 | 13,83 | 74,2 | 47,00 |
| 9 | 60,59 | 101,9 | — | 25 | 11,26 | 81,0 | — |
| 10 | 57,39 | 100,4 | 13,30 | 26 | 8,50 | 88,0 | — |
| 11 | 54,13 | 98,6 | — | 27 | 7,16 | 91,0 | 25,00 |
| 12 | 51,20 | 96,9 | — | 28 | 5,52 | 96,4 | — |
| 13 | 49,42 | 96,0 | — | 29 | 3,66 | 102,5 | 10,00 |
| 14 | 48,50 | 94,9 | — | 30 | 2,75 | 105,0 | — |
| 15 | 46,72 | 93,9 | — | 31 | 1,28 | 112,2 | 3,00 |
| 16 | 45,07 | 92,6 | 27,00 | 32 | 0 | 119,0 | 0 |

Portando i dati nel solito diagramma t, c (atomi di I °/₀ di miscela) e rappresentando i tempi $\theta$ di cristallizzazione eutectica con segmenti proporzionali ai tempi stessi, perpendicolari all' orizzontale che passa per il punto eutectico e diretti verso l'asse delle ascisse, si ottiene la fig. 1.

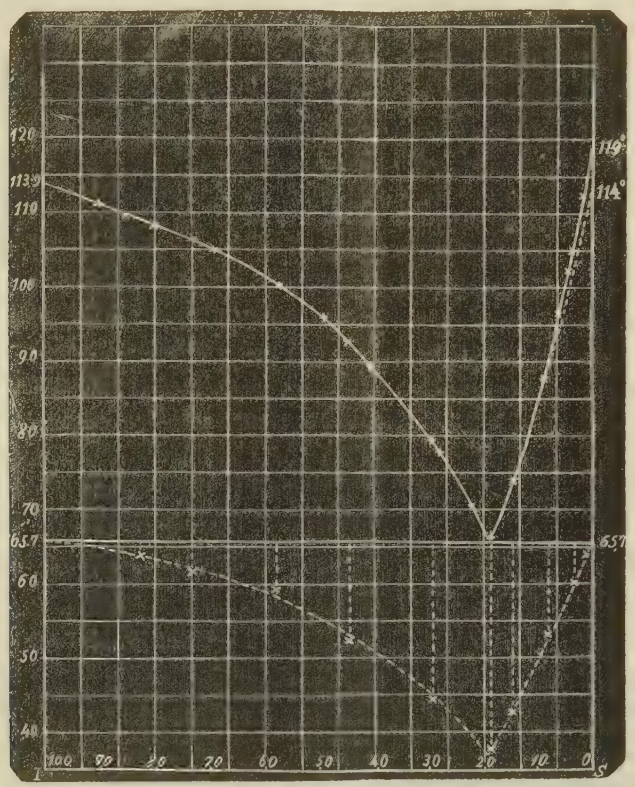
La curva di congelamento, del tipo delle curve crioidratiche, ha il punto eutectico a 65°,7 (80,8 atomi di S °/₀) in corrispondenza del quale la durata della cristallizzazione eutectica è massima.

È esclusa quindi la formazione di composti per fusione reciproca degli elementi, e confermato che il presunto punto di fusione dei due ioduri $S_3I_2$ e $S_2I_2$ è il punto crioidratico. Queste costanti debbono essere definitivamente tolte dalla letteratura.

La durata della cristallizzazione eutectica, determinata curando che il raffreddamento delle miscele proceda lentamente e sperimentando su notevoli quantità di solvente (40-50 gr.), sarebbe nulla in un piccolo intervallo (da 0 a 3-4 °/₀) della conc. dello zolfo in iodio. Tale fatto che non appare evidente ponendo i valori di $\theta$ in curva rientra piuttosto nei limiti di sensibilità del metodo: in ogni modo non può senz'altro autorizzarci ad affermare l'esistenza di un parziale isomorfismo fra i due componenti. Io ho cre-

duto necessario determinare il peso molecolare dello zolfo in soluzione di iodio.

L'iodio, è secondo Timmermanns (1), un solvente che si presta bene a misure crioscopiche e che possiede una costante elevata (k = 253,5): quello




Atomi °/₀ di Iodio.

Fig. 1.

da me adoperato fondeva a 113°.9. L'ispezione della tabella II mostra che i pesi molecolari vanno rapidamente crescendo colla concentrazione: questo fenomeno si osserva ogni volta si sperimentano solventi molto densi con corpi che ne differiscono assai per densità, e dipende dal riferire le concentrazioni a 100 parti in peso del solvente (Raoult) anzichè a un litro di soluzione (van t' Hoff).

(1) Journ. de Chim. Phys. 4, p. 170 (1906).

TABELLA II.

| Solvente | Sostanza | conc. °/₀ | $\Delta$ | PM |
|---|---|---|---|---|
| gr. 38,60 | 0,1603 | 0,4153 | 0,41 | 256,8 |
| | 0,3466 | 0,8979 | 0,85 | 267,7 |
| | 0,5100 | 1,321 | 1,18 | 283,8 |
| | 0,8732 | 2,261 | 1,96 | 292,6 |
| | 1,2210 | 3,163 | 2,70 | 297,0 |
| | 1,5228 | 3,945 | 3,31 | 302,0 |
| gr. 38,50 | 0,0944 | 0,2452 | 0,215 | 253,7 |
| | 0,2070 | 0,5377 | 0,53 | 257,2 |
| | 0,3300 | 0,8571 | 0,82 | 271,2 |
| | 0,5680 | 1,475 | 1,30 | 287,7 |
| | 0,8224 | 2,136 | 1,85 | 297,7 |
| | 1,8158 | 4,716 | 3,94 | 303,4 |
| gr. 43,60 | 0,1082 | 0,2842 | 0,25 | 251,7 |
| | 0,2122 | 0,4935 | 0,475 | 263,3 |
| gr. 45,00 | 0,2060 | 0,4578 | 0,45 | 257,9 |

Ma le misure a bassa concentrazione a cui corrispondono valori normali $S_8 = 256$ dimostrano in modo indubbio la non esistenza di isomorfismo fra i due elementi.

III.

*Volume specifico delle miscele* I—S. — Il volume specifico V di una miscela, calcolato dai volumi $v_1$ e $v_2$ dei componenti e dal loro peso $p_1$ e $p_2$, è $V = \frac{v_1 p_1 + v_2 p_2}{p_1 + p_2}$; ponendo $p_1 + p_2 = 100$, si ha $V = p_1 \frac{v_1 - v_2}{100} + v_2$, equazione lineare in $p_1$ rappresentante una retta che unisce i due punti di coordinate $x = 0$ $y = v_2$, $x = 100$ $y = v_1$ (fig. 2). Se i due componenti formano un composto, che avrà in generale un volume specifico suo proprio $v_3$, la curva dei volumi specifici è una spezzata $v_2 v_3 v_1$ che giace al disopra o al disotto della retta $v_2 v_1$ secondo che il composto si forma con dilatazione o con contrazione di volume.

Esempî di tali curve si sono realizzati studiando il volume specifico delle leghe (1). In casi in cui i componenti sono completamente isomorfi, la curva non differisce dalla retta $v_2 v_1$ (2).

La misura del volume specifico delle miscele di due componenti può dunque servire a stabilire se essi formano combinazioni stabili al disopra del loro punto eutectico, ed è utile complemento alle determinazioni di congelamento.

(1) Macy, Zeit. f. physik. Chem. 29, p. 119; 38, p. 292; 50, p. 200.

(2) Retgers, Z. f. physik. Chem. 3, p. 497; Day e Allen, Z. f. physik. Chem. 54, p. 50.

Io presento nella tabella III i dati relativi al volume specifico di miscele di I e S determinato a 24° col metodo della boccetta. Per evitare una ben nota complicazione, ho sperimentato soltanto su miscele il cui punto di congelamento è inferiore a 92°. La curva dei volumi specifici (fig. 3) è una retta il cui prolungamento passa per il volume specifico dello iodio e per quello dello zolfo rombico; risulta confermata dunque la non esistenza di composti fra S e I.

TABELLA III.

| I °/° | Volume a 24° |
|---|---|
| 78,49 | 0,2610 |
| 74,26 | 0,2722 |
| 70,64 | 0,2840 |
| 67,70 | 0,2900 |
| 65,70 | 0,2964 |
| 58,52 | 0,3173 |
| 55,32 | 0,3263 |
| 49,78 | 0,3400 |
| 40,42 | 0,3630 |
| 28,50 | 0,4015 |

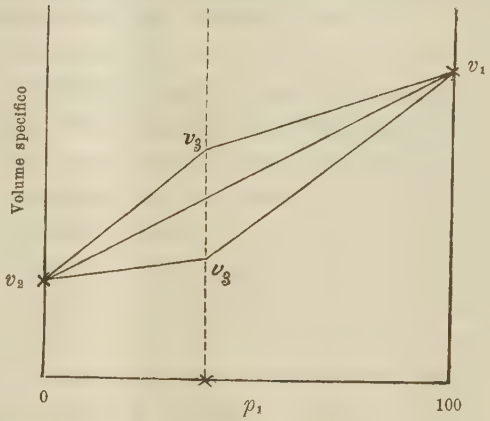



FIG. 2.

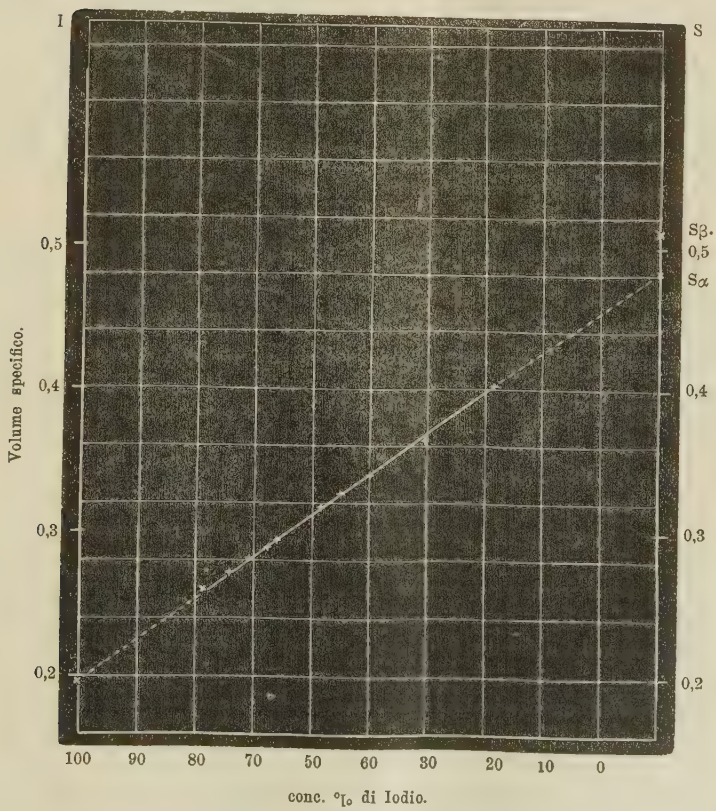



FIG. 3.

## IV.

*Equilibrî di saturazione nelle miscele ternarie.* — Che le esperienze di fusione abbiano risultato positivo è condizione soltanto sufficiente, non necessaria, per la esistenza di un composto: quindi, l'avere nelle parti precedenti dimostrato che non si formano per via diretta ioduri di zolfo, non esclude che questi possano ottenersi con speciali procedimenti chimici e si dissocino col riscaldamento nei loro componenti. Linebarger osservò che per evaporazione di una soluzione solfocarbonica di I e S nei rapporti atomici si ottengono tavole rombiche di color violetto scuro rispondenti alla formola $(SI)_n$, e suppose che si trattasse del composto $S_2I_2$: tale composto si dissocia completamente per soluzione, come risulta dalle determinazioni del peso molecolare. L'ioduro $S_2I_2$ si formerebbe anche per azione del $S_2Cl_2$ sull'ioduro di etile (1); ma Emerson Mac Jvor ha dimostrato che la reazione conduce a miscugli di iodio e zolfo. Invece si può, secondo lo stesso autore, preparare l'ioduro $S_3I_2$ di Grosourdy (2) sotto forma di polvere rossastra facendo passare una corrente di $H_2S$ in una soluzione acquosa di tricloruro di iodio e cloruro potassico, avendo cura di arrestare l'azione del gas prima che l'ioduro stesso venga ridotto ad HI e S. I solventi neutri (?) dell'iodio e dello zolfo non lo dissociano. La mia attenzione si è allora rivolta allo studio di questi processi.

Il composto $S_2I_2$ che si dissocia nelle sue soluzioni e da queste cristallizza inalterato (Linebarger), avrebbe un comportamento analogo alle forme racemiche, ai picrati e a molti sali doppî e sali con acqua di cristallizzazione.

Per gli studi di Behrend (3) e di Kuriloff (4) è noto che questo caso di dissociazione in soluzione obbedisce alle stesse leggi dell'equilibrio nella dissociazione di un solido in uno o più componenti gassosi, cioè al principio dell'azione di massa (5).

Si supponga che due componenti A e B formino il composto AB completamente dissociato nel solvente S; la relazione:

$$\underset{c_1}{A} + \underset{c_2}{B} \rightleftharpoons AB$$

viene numericamente rappresentata dall'equazione $c_1 . c_2 = K$ dell'isoterma di dissociazione, che in questo caso è una iperbole equilatera riferita agli asintoti.

(1) Guthrie J. Chem. Soc., 14, p. 57.
(2) J. Chim. Méd., 9, p. 429.
(3) Z. f. physik. Chem., 15, p. 183 (1894).
(4) Z. f. physik. Chem., 24, p. 697 (1897).
(5) Nernst, Theoretical Chemistry, p. 477.

Se la dissociazione è polimolecolare, l'equazione $c_1^m . c_2^n = K$ rappresenta una iperbole d'ordine superiore.

Dunque, per verificare se dalle soluzioni comuni dei componenti: iodio e zolfo si separa un composto $4I_2 + S_8 \rightleftarrows 4S_2I_2$, basta esaminare come varia (a $t$ = cost) la solubilità di un componente per aggiunta dell'altro; la cristallizzazione frazionata conduce al medesimo scopo, ma presenta l'inconveniente della separazione (per l'analisi) della fase solida. Nel nostro caso il prodotto $c_I^4 . c_S$ dovrebbe rimanere costante.

Riporto (Tabella IV) una serie di esperienze riguardanti la solubilità dell'iodio nelle soluzioni di zolfo in una miscela di $CHCl_3$ e $CS_2$(3 : 1). L'aggiunta di solfuro di carbonio ha per iscopo di aumentare la solubilità dei componenti senza oltrepassare il limite oltre il quale non valgono i confronti teorici precedenti.

Tabella IV.

| S | I |
|---|---|
| in 10 cc. di soluzione | |
| gr. 0,0000 | gr. 0,7390 |
| » 0,0817 | » 0,7379 |
| » 0,1015 | » 0,7392 |
| » 0,1428 | » 0,7401 |
| » 0,2010 | » 0,7388 |
| » 0,2518 | » 0,7397 |
| » 0,3072 | » 0,7395 |
| » 0,3854 | » 0,7386 |
| » 0,4366 | » 0,7398 |
| » 0,4508 (satura) | » 0,7404 |

Come si vede, la concentrazione dello iodio non muta per aggiunta di quantità crescenti di zolfo: le fasi solide ottenute per cristallizzazione non sono dunque che semplici miscugli meccanici.

Allo stesso risultato si giunge anche studiando i fenomeni di congelamento completi nelle miscele ternarie. Per le ricerche sperimentali, come per le considerazioni teoriche di G. Bruni [1], è risultato che gli equilibrî in sistemi di due componenti valgono altresì per quelli in sistemi di tre componenti, uno dei quali sia (in quantità costante) il solvente degli altri due. Partendo da soluzioni sature di un componente, per aggiunta dell'altro si può descrivere tutta la curva di congelamento la quale presenta un punto eutectico, uno o più punti di massimo, un andamento continuo secondo che i due componenti non diano alcun composto, formino uno o più composti, o siano completamente isomorfi fra loro.

[1] Gazz. Chim. It., 1898, 2, p. 508.

Per considerare solo il caso che c'interessa, anche se il composto AB è più o meno dissociato in soluzione, risulta dalla regola delle fasi, che la curva deve presentare un punto di massimo in corrispondenza del quale il soluto e la fase solida hanno la composizione del composto stesso. Il principio di massa conduce allo stesso risultato: infatti un punto di massimo significa qui un minimo nella somma $c_1 + c_2$ delle molecole dei componenti in soluzione.

Posto $c_1 + c_2 = S$, l'equazione $c_1 \cdot c = K$ diviene $c_1^2 - Sc_1 + K = 0$, equazione iperbolica in cui S è minimo per $c_1 = \sqrt{K}$, cioè per $c_1 = c_2$. Questa eguaglianza esprime appunto la composizione di AB: il calcolo può estendersi ai casi più complessi (1).

I risultati delle determinazioni crioscopiche da me eseguite in bromuro di etilene (Tabella V), dimostrano che, tanto partendo da soluzioni sature di iodio e aggiungendo zolfo, quanto procedendo in senso inverso, si raggiunge lo stesso punto crioidratico doppio: la concentrazione della soluzione crioidratica doppia dedotta coll'analisi è nel primo caso I = 5,926 %, S = 1,563 %; nel secondo, I = 5,919 %, S = 1,570 %, cioè praticamente la stessa. Dunque dalle soluzioni dei due componenti non cristallizza alcun composto.

Tabella V.

| Solvente | I | S | T |
|---|---|---|---|
| | gr. | gr. | |
| gr. 50,00 | — | — | 9°,56 |
| » | 0,7964 | — | 8,82 |
| » | 1,7800 | — | 7,91 |
| » | soluz. satura | — | 6,81 |
| » | — | 0,2084 | 6,61 |
| » | — | 0,5641 | 6,31 |
| » | — | soluz. satura | 6,09 |
| » | — | — | 9,56 |
| » | — | 0,4410 | 9,16 |
| » | — | soluz. satura | 8,83 |
| » | 0,8615 | — | 8,01 |
| » | 2,2340 | — | 6,76 |
| » | soluz. satura | — | 6,09 |

Ho fatto inoltre alcuni tentativi per confermare l'esistenza dell'ioduro $S_3I_2$, ma con risultato negativo. Precipitando frazionatamente con idrogeno solforato una soluzione acquosa di $ICl_3$ e KCl, ho bensì ottenuto una porzione con l'aspetto

(1) Si noti però che l'applicazione ai fenomeni di congelamento non è rigorosa pel fatto che la temperatura non rimane costante.

descritto (rossastro) e con una composizione assai prossima a quella richiesta da $S_3I_2$: ma essa non resiste ai solventi ($CS_2$, $C_2H_4Br$....) liberando una buona parte dello zolfo che contiene (modificazione insolubile in $CS_2$). Il fatto poi che nella massa si osservano distintamente per ingrandimento cristallini di iodio, convalida l'ipotesi che si tratti di miscele. Altrettanto dicasi per il così detto ioduro di zolfo di Prunier che ho preparato seguendo le norme date da questo autore (1).

*Conclusioni.* — 1. È esclusa la formazione di composti fra zolfo e iodio per fusione reciproca; non esiste isomorfismo nè totale nè parziale fra i due componenti.

2. La curva dei volumi specifici delle miscele è una retta che congiunge il volume specifico dei componenti.

3. Gli ioduri $S_2I_2$ ed $SI_6$ ottenuti per cristallizzazione dalle soluzioni, sono miscugli meccanici di zolfo e iodio: un miscuglio è forse anche l'ioduro $S_3I_2$.

*Appendice.* — Il presente lavoro era già completato quando comparve sulla Zeit. für anorg. Chem. (B. 58, p. 338, [1898]) una Memoria di F. Ephraim sullo stesso argomento: « Ueber die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Iod ». Anche l'autore eseguisce l'analisi termica, dai cui risultati conclude: « Iod vermag etwa 7-8 % Schwefel aufzunehmen, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel dagegen scheint auch mit sehr geringer Mengen Iod keine Mischkrystalle zu bilden ».

Le mie esperienze escludono invece in modo evidente che possa parlarsi di parziale isomorfismo.

Inoltre ripete con risultati negativi le determinazioni ebullioscopiche di Linebarger (solvente $CS_2$), che per le ragioni addotte non hanno alcun valore per decidere sull'esistenza di ioduri allo stato solido.

(1) Journ. de Chim. Ph. [6] 2, p. 505; 9, p. 421.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà comunicazione dei ringraziamenti, per le loro recente nomine, dei Soci nazionali: Somigliana, Marchiafava, Parona; dei Corrispondenti: Artini, Cardani, Silvestri; dei Soci stranieri: Crookes, Heim, Lacroix, Liapounoff, Seeliger, e Sterneck.

Lo stesso Presidente dà poscia il triste annuncio delle perdite fatte dalla Classe nelle persone dei Soci stranieri H. Becquerel e E. Mascart, e ne tesse gli elogi seguenti.

Antonio Enrico Becquerel nacque a Parigi il 15 dicembre 1852 nella stessa casa ove suo nonno Antonio e suo padre Edmondo avevano tanto lavorato. Studiò all'*École Polytechnique*; fu nel 1875 proclamato ingegnere *des Ponts et Chaussées* e divenne, nell'anno successivo, ripetitore alla medesima scuola. Nel 1878 fu nominato assistente al Museo di Storia Naturale, e nel 1888 proclamato dottore in scienze. Già a 37 anni, e cioè nel 1889, fu eletto membro dell'Istituto al posto di Berthélot, nominato Segretario perpetuo; nel 1892 fu professore di Fisica applicata al Museo di Storia Naturale e nel 1895 anche professore alla Scuola Politecnica.

Becquerel fu iniziato negli studî di fisica da suo padre Edmondo, col quale collaborò in parecchi lavori relativi alla temperatura del suolo e allo scambio di calore fra questo e l'atmosfera. Nel 1883 egli fece lavori indipendenti, servendosi della fosforescenza per iniziare lo studio della regione ultrarossa dello spettro solare. Collo stesso metodo studiò la regione ultrarossa dello spettro di emissione di una serie di vapori metallici, come pure dello spettro d'assorbimento dell'acqua e di diverse altre sostanze. Nel 1883 iniziò i suoi studî sul potere rotatorio magnetico, in misura assoluta, del solfuro di carbonio e di parecchie altre sostanze; studiò la rotazione magnetica del piano di polarizzazione della luce nei gas, la magnetizzazione temporanea del nickel e del cobalto confrontandola con quella del ferro; come pure l'assorbimento della luce nei cristalli, nonchè altre questioni consimili. Nel 1898 studiò separatamente per le linee di Fraunhofer segnate colle lettere $D_1$ e $D_2$ la dispersione anomala nella fiamma a sodio, lavoro molto importante e assai bene condotto.

Ma il suo nome verrà sempre ricordato per la sua ultima serie di lavori che lo condussero alla scoperta delle radiazioni che portano il suo nome. Il nostro Socio cercava se le sostanze luminescenti erano capaci di emettere raggi analoghi ai raggi Röntgen, e riconobbe che i sali di Uranio emettevano delle radiazioni spontaneamente e indefinitamente. Dapprima credette fossero radiazioni rifrangibili e polarizzabili, ma presto conobbe trattarsi di radiazioni dotate di proprietà affatto nuove, incapaci cioè di riflettersi, di rifran-

gersi e di polarizzarsi, e dotate della facoltà di caricare a distanza i corpi elettrizzati.

Con ciò egli aprì un campo nuovo alla Scienza, campo che fu mietuto da molti e che oramai può dirsi in massima parte esaurito. Bisogna però ricordare, in questo mirabile svolgimento avvenuto in pochi anni, la parte avuta da Becquerel. Egli stabilì la complessità delle radiazioni, isolando le tre specie di raggi, segnate con $\alpha$, $\beta$, $\gamma$; e studiò il loro potere penetrante, le azioni chimiche, le azioni elettriche, la deviabilità magnetica e tutte le altre loro proprietà. Questi lavori, di prim'ordine, gli valsero nel 1903 il premio Nobel, che divise coi coniugi Curie.

Morì il 25 agosto 1908 nella sua campagna di Croissie, all'improvviso, nell'età ancor verde di 56 anni, in piena attività scientifica, dalla quale potevano ripromettersi ancora grandi successi.

Nell'anno decorso 1907, in conformità della Convenzione dell'Associazione internazionale del Metro, la quale stabilisce che le sessennali conferenze generali di Pesi e Misure devono essere presiedute dal Presidente *pro tempore* dell'Accademia delle Scienze, Egli presiedette con molta autorità e con molto garbo la IV Conferenza generale, e fu poco tempo dopo eletto Segretario perpetuo dell'Accademia delle Scienze.

Egli apparteneva alla nostra Accademia, nella qualità di Socio straniero, dal 1903. Lascia un figlio, Jean, che è il quarto della dinastia scientifica dei Becquerel e che promette di continuare brillantemente le tradizioni gloriose della famiglia.

Quasi nello stesso momento, e cioè con un solo giorno di ritardo, moriva a Poissy, il 26 agosto 1908, Elia Eleuterio Nicola Mascart. Nacque il 20 febbraio 1837 a Quarouble (Nord). Per poter studiare al Liceo di Lilla, dovette accettare il posto pesante di ripetitore; nel 1858 fu scolaro alla Scuola normale superiore di Parigi; nel 1864 vi prese la laurea in scienze, e fu dal 1864 al 1870 successivamente professore al liceo di Metz, di Parigi e di Versailles. Durante la guerra del 1870-71 diresse una fabbrica di capsule; divenne nel 1871 supplente di Regnault al *Collège de France* e gli successe nel 1872. Nel 1878 fu nominato Direttore dell'Ufficio Centrale di Meteorologia, che diresse fino al 1907; nel 1884 divenne membro dell'Accademia di Parigi.

Mascart non fu inventore il cui nome s'imponga d'un tratto a tutta la moltitudine, ma bensì un lavoratore serio, persistente, preciso, un teorico rigoroso, che s'impose lentamente, ma sicuramente, alla stima di tutto il mondo scientifico. I suoi lavori sono numerosissimi e tutti importanti e maestrevolmente condotti: essi riguardano varî campi della Fisica, e in modo più speciale l'Ottica e l'Elettricità. Nel 1864 egli inizia col metodo fotografico lo studio della regione ultravioletta dello spettro solare, rilevandovi 700 righe.

Stabilisce la coincidenza fra alcune di queste e quelle date dai metalli nella scintilla elettrica, e segnala per primo la relazione fra i diversi gruppi di strie di uno stesso metallo. Nel 1869 fa una ricerca sulla sensibilità dell'occhio per le radiazioni ultraviolette e nel 1871 dà la teoria dei fenomeni d'interferenza di Haidinger nelle lamine a facce piane e parallele. Con un lavoro magistrale determinà, nel 1877-78, l'indice di rifrazione dei gas, dimostrando che questo varia proporzionalmente alla densità.

Nel 1887 egli modifica, semplificandola, l'esperienza coi tre specchi di Fresnel, come pure il refrattometro interferenziale di Jamin, e studia le proprietà focali dei reticoli. Dà la teoria delle frange acromatiche che si ottengono nella luce polarizzata convergente. Modifica in modo ingegnoso la esperienza classica di Fresnel coi due specchi, concentrando i raggi riflessi con una lente, ed ottiene così che ciascun fascio venga nei fuochi reali separato dall'altro e ridotto in uno spazio minimo: disposizione che rende possibile tutta una serie di esperienze.

Notevoli sono pure i suoi lavori sull'indice di rifrazione delle diverse sorti di vetro, sulla riflessione metallica, sull'indice di rifrazione dell'acqua compressa e su quello della calcite; infine la sua teoria dell'arcobaleno.

Nel campo dell'elettricità egli ha molto e fecondamente lavorato. Nel 1878 eseguì, assieme col suo assistente Angot, una importante serie di misure sulle macchine dinamo-elettriche; nel 1882 egli fa costruire una serie di registratori delle variazioni del magnetismo terrestre per dotarne l'Osservatorio di Parc S. Maur e la spedizione francese al Capo Horn. Egli prese una parte notevole nella definizione delle Unità elettriche al Congresso del 1881; ne fece costruire i campioni, e procedette alla determinazione dell'equivalente elettrochimico dell'argento. Determinò assieme a Nerville e Benoît il valore dell'ohm, prima col metodo di Weber fondato sull'induzione terrestre, e poi col metodo dello smorzamento. Egli costruì una bilancia elettrodinamica che segna un notevole progresso sulle precedenti; modificò, semplificandolo notevolmente, l'elettrometro a quadranti di lord Kelvin, esponendo i varî modi di usarlo. Immaginò gli isolatori elettrostatici che portano il suo nome, e costruì infine un apparecchio completo per la registrazione fotografica delle variazioni dell'elettricità atmosferica. Sono a notarsi ancora i suoi lavori concernenti la distribuzione dell'elettricità sui conduttori nell'azione tra sfere elettrizzate, l'influenza dell'elettrizzazione nella evaporazione, la resistenza dei conduttori per le correnti alternanti e la determinazione della posizione dei poli nei magneti.

Nel 1874 Mascart fece una notevole esperienza per dimostrare che in un ambiente soprasaturo di vapore acqueo l'aria ozonizzata può provocare la condensazione del vapore come la polvere. L'importanza di questa esperienza si rilevò soltanto trent'anni più tardi, quando cioè le ricerche sulla ionizzazione ne diedero la spiegazione corrispondente.

Mi sono limitato a segnare soltanto i lavori più importanti; ma la serie dei lavori di Mascart è lunghissima: sulle anomalie, sulle perturbazioni e sulla distribuzione del magnetismo terrestre, sui fenomeni dell'elettricità atmosferica, sui temporali, e molti altri.

Eleuterio Mascart fu inoltre un insegnante di primo ordine, e ne fanno fede i trattati da lui pubblicati, che rappresentano il sunto delle sue lezioni. È classico il suo trattato di Elettricità statica, pubblicato nel 1876. Si può dire che fu il primo trattato ove questa parte tanto importante della Fisica sia svolta con rigore conveniente ad una scienza originata e imperniata nell'esperienza, e giunta a uno sviluppo considerevole. Da questo punto di vista il Mascart deve essere considerato come il vero introduttore in Francia delle dottrine di W. Thomson, di Clausius e di Kirchhoff, dottrine che egli seppe fondere insieme in una teoria unica.

Negli anni 1882 e 1896 egli pubblicò dapprima con Joubert, e poi solo in nuova edizione, il famoso trattato di Elettricità e Magnetismo. Questo trattato segna veramente una data importante nella teoria dell'elettricità per tutti i paesi. Noi l'abbiamo tutti studiato, come quello che rese chiara ed accessibile l'opera di Maxwell; e si può dire senza esagerazione, che non vi sia stato cultore delle scienze elettriche il quale non si sia giovato di questo celebre libro. Lo stesso dicasi del suo grande trattato di Ottica, che è un vero repertorio di Ottica fisica, e dell'importante suo trattato sul Magnetismo terrestre, che ne espone in modo sottile e particolareggiato la teoria e i metodi di misura.

Mascart ebbe due premî da parte dell'Accademia di Parigi, nel 1873 e 1875 per le sue esperienze relative al trascinamento dell'etere luminoso e alle modificazioni che subisce la luce in seguito al moto della sorgente e dell'osservatore, nonchè per i suoi lavori di Ottica fisica.

Egli fu Presidente della Società internazionale degli Elettricisti, della Società d'incoraggiamento per l'industria nazionale, della Società francese di Fisica, della Società Meteorologica di Francia, del Comitato Meteorologico internazionale, del Consiglio superiore della Pubblica Istruzione, della Commissione d'esame delle invenzioni relative alla Difesa Nazionale, e negli ultimi anni della sua vita fu membro del Comitato internazionale di Pesi e Misure. Anche i suoi talenti di amministratore furono altamente apprezzati dagli uomini d'affari, che lo elessero a presidente di varie compagnie e società industriali.

Egli contribuì a stringere i legami fra scienziati puri e tecnici pratici: la Società internazionale degli Elettricisti, il Laboratorio Centrale di Elettricità e la Scuola Superiore di elettricità debbono a lui il progresso compiuto e la prosperità ora raggiunta. I suoi lavori di elettricità e la parte eminente che egli prese nel Congresso degli Elettricisti del 1881, gli valsero l'inalterabile amicizia che lo unì a Lord Kelvin e che durò fino al giorno della morte.

Mascart appartenne alla nostra Accademia, quale Socio straniero, dal 1889. Cosa strana e dolorosa: la Francia ha perduto in pochi anni quattro fisici di primo ordine, e sono: A. Cornu, Curie, Becquerel e Mascart. È una perdita gravissima per la scienza di tutti i paesi. A nome della nostra Accademia, che ebbe tre di questi a Soci stranieri, esprimo all'Istituto di Francia la parte vivissima che noi prendiamo al suo lutto.

Il Presidente Blaserna, aggiunge alcune parole per ricordare il nome del colonnello Renard, morto anch'egli prematuramente, in un momento in cui avrebbe potuto vedere realizzate le sue idee relative alla direzione dei palloni.

Il colonnello Renard è stato veramente il precursore che pose la questione sopra una base stabile e sicura; in questi giorni in cui Francia, Germania e Italia dimostrano un vivo interessamento per le esperienze sui dirigibili, il nome del Renard non può e non deve essere dimenticato.

Il Presidente Blaserna comunica di essersi recato a Faenza per rappresentare l'Accademia dei Lincei alle feste Torricelliane. In quella occasrione egli ebbe il grazioso incarico da parte dell'Università di Bonn, di presentare un indirizzo in latino dell'Università stessa. In pari tempo l'Istituto di Francia gli rivolse l'onorifico invito di rappresentarlo nella sua qualità di Presidente dei Lincei. È questa una forma nuova di accomunare le due grandi Istituzioni scientifiche nel tributo di ammirazione reso all'illustre fisico italiano.

Informa inoltre la Classe dell'invito rivolto all'Accademia di far parte, nel suo complesso, del Comitato franco-italiano per l'erezione in Parigi di un monumento a Giosuè Carducci; invito che egli si è affrettato ad accettare in nome dell'Accademia.

Il Presidente dà parte anche dell'invito trasmesso all'Accademia per il Congresso internazionale di chimica applicata, che si terrà a Londra dal 27 maggio al 2 giugno 1909. Altro invito è pervenuto all'Accademia dall'Università di Cambridge, per la Commemorazione del centenario della nascita di Carlo Darwin, Commemorazione che avrà luogo in Cambridge alla fine di giugno del venturo anno.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente Blaserna offre, a nome di Guglielmo Marconi, una Conferenza da quest'ultimo tenuta alla Royal Institution di Londra, in cui l'illustre inventore fa la storia di tutte le sue ricerche e dei perfezionamenti arrecati ai suoi sistemi di telegrafia senza filo. È un opuscolo che tutti gli ammiratori di Marconi leggeranno con grande interesse e profitto, e dalla

lettura di esso apparirà ad ognuno manifesto il continuo progresso conseguito da Marconi nel perfezionamento del sistema.

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: Bertini, Naccari, Berlese, Fischer, Gill, Haeckel, Lockyer, Pflueger; e dai signori: Loria Gino, van Laar, Eginitis. Fa inoltre particolare menzione delle pubblicazioni seguenti: *Atti del sesto Congresso Geografico italiano (1907); Onoranze al prof. Alfonso Sella;* volume XI delle *Opere complete di Christian Huyghens;* vol. II delle *Opere* del defunto accademico P. L. Tchebychef.

Il Socio Capellini offre due sue Memorie sui *Mastodonti del Museo geologico di Bologna*, e un volume contenente il resoconto delle onoranze tributate in Bologna a Ulisse Aldrovandi nel terzo centenario della sua morte.

Il Corrispondente Grassi G. fa omaggio del I volume, 2ª edizione, del suo *Corso di elettrotecnica.*

## CORRISPONDENZA

Il Presidente annuncia che il sig. Augusto Laici e il prof. Carlo Milteni, hanno inviato dei pieghi suggellati perchè siano conservati negli archivî accademici.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia danese delle scienze di Stoccolma; la R. Accademia prussiana delle scienze di Berlino; la R. Accademia delle scienze di Upsala; la R. Società geologica di Amsterdam; la Società di scienze naturali di Lisbona; la Società geologica di Manchester; la Società fisico-medica di Erlangen; la Società geologica di Tokyo; il Museo britannico; il Museo nazionale di Mexico; la Biblioteca comunale di Bologna; l'Osservatorio di marina di San Fernando.

E. M.